

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel
Departamento de Ciência e Tecnologia Agroindustrial
Curso de Mestrado Profissional em Ciência e Tecnologia de Alimentos



Dissertação

**Lecitina de arroz (*Oryza sativa*): caracterização físico-química, nutricional
e estabilidade**

Adreano Gomes Spessato
Químico Industrial

Pelotas, 2022

Adreano Gomes Spessato

Lecitina de arroz (*Oryza sativa*): caracterização físico-química, nutricional e estabilidade

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado Profissional em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Comitê de orientação:

Prof. Dr. Maurício de Oliveira (Orientador)

Prof. Dr. Cesar Rombaldi (Co-orientador)

Ph D. Silvia Leticia Rivero Meza (Co-Orientadora)

Pelotas, 2022

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação na Publicação

S741. Spessato, Adreano Gomes

Lecitina de arroz (*Oryza sativa*): caracterização físico-química, nutricional e estabilidade / Adreano Gomes Spessato ; Maurício de Oliveira, orientador ; Silvia Leticia Rivero Meza, Cesar Rombaldi, coorientadores. — Pelotas, 2022.

60 f. : il.

Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel, Universidade Federal de Pelotas, 2022.

1. Arroz. 2. Fosfolipídios. 3. Controle de qualidade. 4. Fitoquímicos. I. Oliveira, Maurício de, orient. II. Meza, Silvia Leticia Rivero, coorient. III. Rombaldi, Cesar, coorient. IV. Título.

CDD : 664

Data de defesa:

03 de junho de 2022

Banca examinadora:

Prof. Dr. Maurício de Oliveira (Orientador), DCTA-FAEM-UFPEL

Prof. Dr. Cesar Valmor Rombaldi (Co-orientador), DCTA-FAEM-UFPEL

Dra. Silvia Leticia Rivero Meza (Co-orientadora), FCF-USP

Prof. Dra. Patrícia Sinnecker, FCF-USP

Dra. Helen Cristina dos Santos Hackbart, EQA-FURG

Prof. Dr. Eliezer Avila Gandra, DCTA-FAEM-UFPEL

Dra. Chirle de Oliveira Raphaelli, DCTA-FAEM-UFPEL

*A todas as pessoas que acreditaram no projeto e que de alguma forma
contribuíram para a sua realização.*

Agradecimentos

Agradeço a minha mãe, Geni (Nair) por ter me incentivado a superar os obstáculos. Saudades!

Minha esposa Tatiana e filha Laura pelo apoio em todos os momentos com alegria e paciência. Meus amores!

Ao meu Irmão (Benhur) e Irmã (Paula) pelo apoio mesmo a distância

Ao amigo Rene Lucio Rech pelo incentivo desta jornada. Meu muito obrigado!

Aos Professores Maurício de Oliveira, Cesar Rombaldi e Silvia Meza pela orientação, paciência e pela oportunidade de crescimento intelectual e profissional. Muito obrigado!

Ao corpo docente do DCTA/UFPEL e aos colegas que contribuíram para a realização deste trabalho.

A IRGOVEL pela oportunidade e confiança no desenvolvimento do produto e aos meus colegas de empresa que tornaram este projeto possível.

*“Tudo acontece na hora.
Tudo acontece, exatamente quando deve acontecer”.*

Albert Einstein

RESUMO

Spessato, Adriano Gomes. **Lecitina de arroz (*Oryza sativa*): caracterização físico-química, nutricional e estabilidade, 2022, 60f.** Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Curso de Mestrado Profissional em Ciência e Tecnologia de Alimentos. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2022.

A fração lipídica do farelo de arroz contém diversos compostos que se destacam não somente pelo importante papel à saúde, mas também pela sua aplicação na indústria como aditivos alimentares. Os tocoferóis, tocotrienóis e γ -oryzanol apresentam propriedades antioxidantes capazes de reduzir o risco de diversas doenças crônicas; além do perfil de ácidos graxos insaturados, que estão relacionados com redução do colesterol e pressão arterial. Por outro lado, dentre os fosfolipídios, se destaca a lecitina por apresentar notáveis propriedades emulsificantes e estabilizantes. A maioria dos estudos com lecitina utiliza soja e gema de ovo como fontes e estes alimentos apresentam compostos alergênicos. Com isto, este projeto propôs o estudo com a lecitina extraída do arroz, uma matéria-prima não alergênica e com interessantes propriedades nutricionais. Dessa forma, este trabalho teve como objetivo avaliar as propriedades físico-química e nutricionais da lecitina natural e branqueada obtida a partir do arroz, assim como estudar a sua estabilidade durante o armazenamento. As amostras de lecitina foram obtidas a partir do processamento do refino do óleo extraído do farelo de arroz na Indústria Rio-grandense de Óleos Vegetais Ltda. O processo de branqueamento da lecitina consistiu na aplicação de peróxido de hidrogênio, que age diretamente na pigmentação, tornando-a mais clara. Para o controle de qualidade da lecitina foram avaliados 12 lotes com relação aos parâmetros físico-químicos (índice de acidez, insolúveis em hexano, insolúveis em acetona, índice de peróxido e umidade). Destes lotes, 5 lotes de lecitina natural e 2 de lecitina branqueada foram aprovados para comercialização. Além disso foi possível observar que o branqueamento da lecitina resultou em melhoria dos parâmetros físico-químicos, redução da umidade e despigmentação da lecitina. Com relação aos compostos nutricionais, a lecitina natural apresentou maior tendência em acumular fosfolipídios, tocoferóis e tocotrienóis (α - e γ -), ácidos palmítico, esteárico e linolênico, enquanto a lecitina branqueada se destacou por acumular γ -oryzanol, δ -tocotrienol e ácidos oléico e linoléico. A lecitina foi armazenada por 230 dias, sendo possível garantir sua estabilidade por 45 dias em exposição ao sol e a sombra, e por 90 dias em condições controladas de temperatura e umidade, principalmente devido ao impacto no índice de peróxido. Contudo, foi possível garantir a estabilidade da lecitina em recipiente lacrado por 360 dias.

Palavras-chave: arroz, fosfolipídios, controle de qualidade, fitoquímicos, estabilidade.

ABSTRACT

Spessato, Adreano Gomes. **Lecitina de arroz (*Oryza sativa*): caracterização físico-química, nutricional e estabilidade, 2022, 60f.** Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Curso de Mestrado Profissional em Ciência e Tecnologia de Alimentos. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2022.

The lipid fraction of rice bran contains several compounds that stand out not only for their important role in health, but also for their application in industry as food additives. Tocopherols, tocotrienols and γ -oryzanol have antioxidant properties capable of reducing the risk of several chronic diseases; in addition to the profile of unsaturated fatty acids, which are able to reduce cholesterol and blood pressure. On the other hand, among the phospholipids, lecithin stands out for having remarkable emulsifying and stabilizing properties. However, studies with lecithin come from sources such as soy, which have allergenic compounds. With this, this project proposed the study with lecithin extracted from rice, a non-allergenic raw material with interesting nutritional properties. Thus, this work aimed to evaluate the physicochemical and nutritional properties of natural and bleached lecithin obtained from rice, as well as to study its stability during storage. Lecithin samples were obtained from the refining of oil extracted from rice bran at Indústria Rio-grandense de Óleos Vegetais Ltda. The lecithin bleaching process consisted of the application of hydrogen peroxide, which acts directly on the pigmentation, making it lighter. For the quality control of lecithin, 12 batches were evaluated in relation to physicochemical parameters (acidity index, insoluble in hexane, insoluble in acetone, peroxide and moisture content). Among these batches, 5 batches of natural lecithin and 2 batches of bleached lecithin were approved for marketing. In addition, it was possible to observe that the bleaching of lecithin resulted in an increase in physicochemical parameters, reduction of moisture and depigmentation of lecithin. Regarding nutritional compounds, natural lecithin showed a greater tendency to accumulate phospholipids, tocopherols and tocotrienols (α - and γ -), palmitic, stearic and linolenic acids, while bleached lecithin stood out for accumulating γ -oryzanol, δ -tocotrienol and oleic and linoleic acids. Lecithin was stored for 230 days, being possible to guarantee its stability for 45 days in sun and shade, and for 90 days in controlled conditions of temperature and humidity, mainly due to the impact on the peroxide index. However, it was possible to guarantee the stability of the lecithin in a sealed container for 360 days.

Keywords: rice, phospholipids, quality control, phytochemicals, stability.

Sumário

1. INTRODUÇÃO	12
2. OBJETIVOS	14
2.1 Objetivo Geral	14
2.2 Objetivos Específicos	14
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1 Arroz.....	15
3.2 Farelo de arroz.....	16
3.3 Óleo do farelo de arroz	19
3.3.1 Processo de obtenção do óleo de arroz.....	19
3.3.2 Refino do óleo de arroz	20
3.3.3 Processo de obtenção dos fosfolipídios e lecitina	21
3.3.4 Composição do óleo de farelo de arroz	24
3.4 Aplicações da lecitina.....	27
4. MATERIAL E MÉTODOS	30
4.1 Material.....	30
4.1.1 Lecitina	30
4.1.2 Reagentes e solventes	31
4.2 Delineamento experimental.....	31
4.3 Análise físico-química.....	33
4.3.1 Índice de acidez	33
4.3.2 Insolúvel em hexano.....	33
4.3.3 Insolúvel em acetona	33
4.3.4 Índice de peróxido	34
4.3.5 Umidade	34
4.3.6 Cor	34
4.4 Análise da composição nutricional.....	34
4.4.1 Ácidos graxos	34
4.4.2 Tocoferóis e tocotrienóis	34
4.4.3 γ -orizanol.....	35
4.4.4 Fosfolipídios	35
4.5 Análise estatística	35
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36
5.1 Caracterização físico-química da lecitina natural e branqueada	36
5.2 Caracterização nutricional da lecitina natural e branqueada	44
5.3 Estabilidade da lecitina durante o armazenamento	50
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	56
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	57

1. INTRODUÇÃO

O arroz (*Oryza sativa* L.) é o segundo cereal mais cultivado no mundo, sendo consumido pela metade da população mundial (F A O, 2021; LIU et al., 2013). No Brasil, o arroz é um alimento básico da dieta da população por possuir em sua composição de nutrientes como carboidratos, proteínas, minerais e vitaminas. Além disso, este cereal possui em sua composição compostos bioativos, que podem apresentar diferentes concentrações dependendo do genótipo e do processo de beneficiamento (OLIVEIRA, 2021; WALTER et al., 2008; WALTER; MARCHEZAN; AVILA, 2008).

O arroz é colhido com casca, sucedido de pré-limpeza, secagem, limpeza e armazenamento, necessitando de processamento para ser consumido. Pode ser consumido na forma de grãos inteiros e no seu beneficiamento podem ser obtidos o arroz integral, polido ou parboilizado. Durante o beneficiamento do arroz são gerados subprodutos como a casca, grãos quebrados e farelo. O farelo de arroz representa aproximadamente de 8 a 11% do grão inteiro e é rico em lipídios, proteínas, fibras, cinzas e fitoquímicos como γ -orizanol e tocoferóis (ORTHOEFER, 2005). Estes compostos fitoquímicos apresentam importantes efeitos benéficos a saúde como propriedades antioxidante e hipocolesterolêmica características do γ -orizanol, e atividade vitamínica característica dos tocoferóis e tocotrienóis (PESTANA, 2008).

Dentre estes componentes, uma das frações mais instáveis é a fração lipídica, sobretudo quando os grãos não são submetidos a parboilização que é capaz de inativar as lipases. Isso se deve ao fato de que após o polimento ou brunimento ocorre a aceleração da atividade lipolítica devido a fragmentação celular que facilita as reações que envolvem o substrato (lipídeos) e as enzimas (lipases, lipoxigenases). Por este motivo é relevante que o tempo entre o polimento dos grãos e a extração dos lipídeos do farelo de arroz seja inferior a 24 horas. Neste período a taxa formação de ácidos graxos livres é de 5 a 10%, podendo chegar a 70% em 4 semanas dependendo das condições de armazenagem (GUNSTONE, 2011; ORTHOEFER, 2005).

O farelo de arroz contém cerca de 20% de lipídios, podendo assim ser utilizado para a extração de óleo. O óleo de farelo de arroz se destaca por ser fonte de fosfolipídios, gomas e ceras (DORS et al., 2009; ; LEHRI et al., 2019).

No processo de extração do óleo bruto a partir do farelo de arroz é obtido um rendimento de 15 a 19%, o que representa um valor médio de 150 a 190 kg de óleo bruto por tonelada de farelo de arroz. O óleo de farelo de arroz é composto na fração saponificável por triacilgliceróis, diacilgliceróis, monoacilgliceróis, ácidos graxos livres, ceras, glicolípidos e fosfolípidios; e na fração insaponificável por fitosteróis, tocoferóis, ésteres, álcoois triterpenos e hidrocarbonetos. Esta composição pode variar de acordo com a cultivar, intensidade de brunimento e das condições de manejo do farelo (GUNSTONE, 2011; ORTHOEFER, 2005).

O processo de refino do óleo de arroz é o que garante sua estabilidade e aptidão ao consumo, diversos problemas são enfrentados durante este processo em relação a cor e a viscosidade do óleo. A sua coloração mais escura quando comparado a outros óleos vegetais é resultado do elevado teor de ácidos graxos livres, ceras, glicolípidios, além de apresentar uma viscosidade duas vezes maior (THENGUMPILLI, 2004). Durante o tratamento de refino do óleo bruto de arroz são aplicadas as etapas de degomagem, neutralização, clarificação, deceramento e desodorização (SENGAR et al., 2014). No processo de degomagem são removidos os fosfolípidios e lipoproteínas. Em média, a cada tonelada de óleo bruto, separam-se 36 kg de gomas totais. As gomas são compostas basicamente por fosfolípidios, óleo e água. Os fosfolípidios são lipídios que contêm o glicerol esterificado com ácidos graxos e com radicais como diacil-glicerina ou esfingosina, e em outra porção por uma colina, etanolamina, inositol ou serina (SZUHAJ et al., 2005).

Originalmente, os fosfolípidios, conhecidos como fração de lecitina, eram extraídos da gema de ovo, que apresenta um elevado teor de fosfatil colina e responsáveis pelas notáveis propriedades emulsificantes. A soja é a principal fonte oleaginosa de lecitina, cujo teor pode variar de 0,3 a 0,6% em relação ao grão de soja, e de 1,5 a 3,0% em relação ao óleo bruto de soja (LIU; MA, 2011; GUNSTONE, 2011).

A lecitina é reconhecida como um produto comestível que tem valor nutricional e grande utilidade industrial. Sua versatilidade é exemplificada pelo uso em nutrição (médico, dietético), como agente emulsionante (produtos de padaria, produção de balas), agente tenso ativo (achocolatado, leite em pó, cacau), agente antiespumante (fabricação de álcool), agente dispersante

(tintas, metais em pó, inseticidas), agente umidificante (cosméticos, pigmentos, têxteis), agente estabilizante (emulsões), dentre outros (CHRYSAN, 2001; HERNANDEZ, 2005; LEHRI et al., 2019; SHAKHASHIRI, 2008; VAN HOOGEVEST et al., 2014).

Este trabalho teve como foco a extração e caracterização dos fosfolipídios do óleo de arroz como a lecitina. Neste contexto, é relevante destacar a importância do uso do arroz e seus derivados neste estudo como: 1) a valorização de um alimento de importância sociocultural e econômica da região sul do Brasil; 2) a utilização de um produto hipoalergênico, ou seja, sem glúten; 3) reaproveitamento de subprodutos do arroz; e 4) ampliação da diversidade de produtos com potenciais funcionais na indústria alimentícia como as lecitinas.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar as características físico-químicas, nutricionais e estabilidade da lecitina obtida do óleo extraído do farelo de arroz.

2.2 Objetivos Específicos

- a) Extrair o óleo bruto do farelo de arroz;
- b) Separar as gomas e a fração de lecitina do óleo bruto de arroz;
- c) Analisar o índice de acidez, índice de peróxido, insolúveis em hexano, insolúveis em acetona e umidade da lecitina natural e branqueada;
- d) Analisar o perfil de ácidos graxos, tocoferóis, tocotrienóis, fitoesteróis e fosfolipídios da lecitina natural e branqueada;
- e) Estudar a estabilidade da lecitina natural em diferentes condições de armazenamento: (1) durante 230 dias em exposição à variação de temperatura e umidade (sol e sombra) e em exposição a temperatura e umidade controladas (interno); e (2) após 360 dias em recipiente lacrado.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Arroz

O arroz (*Oryza sativa* L.) é um dos cereais mais produzidos e consumidos no mundo, sendo considerado como principal alimento para mais da metade da população mundial. Representa uma importante *commoditie* produzida no mundo, ultrapassando 519,1 milhões de toneladas em 2020/21 (FAO, 2021). O consumo médio mundial de arroz é de 60 kg/pessoa/ano, sendo que os países asiáticos, onde são produzidos 90% desse cereal, apresentam as médias mais elevadas, situadas entre 100 e 150 kg/pessoa/ano. Na América Latina, são consumidos, em média, 30 kg de arroz/pessoa/ano (IRGA, 2014), tendo como destaque o Brasil como grande consumidor (34 kg de arroz/pessoa/ano) (IRGA, 2019). Segundo CONAB (2021), a colheita 2020/21 alcançou a 11 milhões de toneladas no país, sendo o Rio Grande do Sul o maior produtor nacional, alcançando 6,3 milhões de tonelada.

Os estados do sul do Brasil destacam-se pela produção de arroz, sendo o Rio Grande do Sul o maior produtor nacional, com 57%, seguido pelo estado de Santa Catarina com cerca de 9%, por isso são considerados estabilizadores de mercado deste cereal. A produção no estado do Rio Grande do Sul está distribuída em 131 municípios e localizado na metade sul do estado, com o envolvimento de mais de 232 mil pessoas direta e indiretamente (IRGA, 2014).

O grão de arroz integral é composto por casca, farelo, gérmen e endosperma (Figura 1). No endosperma encontramos os grupos proteicos que são ligados às moléculas de amido. Os lipídios presentes estão no farelo e são constituídos por lipídios amídicos e não amídicos, sendo a maior parte presente nos não amídicos. Os lipídios de amido são constituídos de lisofosfolipídios, triacilgliceróis e ácidos graxos. E os lipídios não amídicos nas camadas do farelo são constituídas de 86 a 91%, com lipídios neutros, 2 a 5 % de glicolipídios e 7 a 9% de fosfolipídeos, estes valores podem variar devido ao grau de polimento do grão (WALTER et al., 2008; ORTHOEFER, 2005).

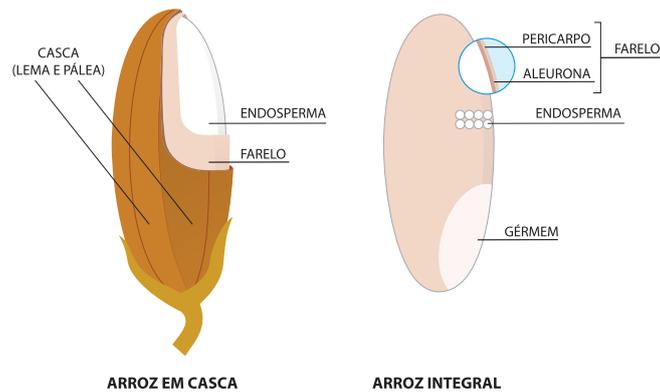


Figura 1. Estrutura do grão de arroz (OLIVEIRA, 2021)

3.2 Farelo de arroz

Após colhido, os grãos de arroz são secos até umidade apropriada (aproximadamente 12 a 13%) e armazenados em silos ou armazéns, após secos e armazenados os grãos são beneficiados, com um percentual teor de voláteis (água) que elevam os índices de quirera (fragmentos de grãos quebrados) que diminuem assim o percentual de grãos inteiros. O maior ou menor índice de quebrados, pode ser devido ao genótipo de arroz escolhido, ponto de colheita, manejo de cultivo e manejo de pós-colheita (OLIVEIRA e AMATO, 2021), e normalmente é reduzido após o processo de parboilização dos grãos. A quirera é classificada conforme a Instrução Normativa do MAPA nº 06/2009 como fragmento de grão de arroz menor que 1,6 milímetros de diâmetro que passa por peneira circular, o farelo de arroz tem grande variação nos engenhos, considera-se uma faixa de normalidade de 5 a 10%, pois o sistema de classificação ocorre em peneiras gravimétricas que muitas vezes não consegue captá-las em função da variação do seu peso específico que existe nas quirera, separando somente as de tamanho médio e grande. Pode ocorrer ruptura das telas de separa vindo junto ao farelo grãos de arroz inteiros, gerando grande perda financeira aos engenhos, tal fato é evidenciado no recebimento do farelo recebido na empresa IRGOVEL.

O arroz com casca passa por um processo de pré-limpeza para remover pedras, palha, ervas daninhas no qual são utilizadas telas, aspiradores e separadores por gravidade. Após a pré-limpeza o arroz segue pelo processo de

descascamento e depois por um polimento, obtendo-se o arroz branco. O farelo de arroz é coletado por ciclones e filtros, e peneirado (DUNFORD, 2005).

Na indústria de produção de óleos, a casca de arroz contida no farelo, em função do processo de separação dos grãos polidos do farelo, é considerada um contaminante. Os índices de casca variam com a origem e com o processo utilizado, e em alguns casos os processos modernos conseguem reduzir este material no farelo (ORTHOEFER, 2005).

O farelo é carregado e transportado a granel dos engenhos de arroz para a empresa de processamento. Uma amostra é coletada para efetuar a análise de acidez, extrato etéreo e impurezas. O material descarregado em moegas é acondicionado em caixas para a armazenagem, com uma capacidade pequena já que o farelo sofre a ação de enzimas que hidrolisam o conteúdo, desta forma acidificando o farelo. O óleo do farelo de arroz contém 2-4% de ácidos graxos livres após a moagem no engenho. É importante ser enviado a planta para estabilização, desta forma melhora a eficiência da extração, reduz o teor de partículas finas, por ser de formato cilíndrico ou pellets, além de esterilizar o farelo pela ação da temperatura, pressão e reduz a fixação de cor escura no óleo. Evitando que os lipídios no farelo de arroz sofram hidrólise devido à presença de algumas enzimas presentes no farelo de arroz, sendo as principais as lipases e as lipoxigenases. Este fato é relatado em um estudo de armazenagem efetuando, onde foi constatado que a acidez pode atingir valores superiores a 70% em um período de cinco semanas (ORTHOEFER, 2005).

Para estabilizar o farelo do ponto de vista oxidativo, é utilizado o processo de extrusão, que consiste em cozimento contínuo com a adição de vapor a uma umidade e temperatura elevadas. Esta temperatura pode causar a desnaturação das proteínas, gelatinização do amido, destruição de microrganismos e expansão do material (MEALS, 2005). Estes equipamentos são comercializados com um eixo ou dois, as que operam úmidas ou secas, mas o seu conceito é garantir que o material seja forçado em uma câmara com adição de água, vapor e temperatura e com parâmetros que interferem na tecnologia do processamento como: as dimensões dos orifícios do espelho, corrente do motor na câmara de expansão, alimentação do condicionador e ajuste no cisalhadores de massa. Estão relacionadas ao tamanho da partícula,

velocidade do eixo, pré-condicionamento, tempo de retenção na câmara, ajuste de posicionamento dos pinos de cisalhamento e a configuração do espelho de saída. A extrusão a seco faz referência a não ser utilizado calor ou vapor, sendo a sua fonte de calor somente por fricção interna. Muitas oleaginosas podem ser processadas neste tipo de equipamento como a soja, linhaça, amendoim, colza entre outros. A extrusão a seco pode ser utilizada para o farelo de arroz, inibindo assim a ação da lipase e permitindo que o material possa ser armazenado para processamento (extração) sem risco de deterioração do óleo. A expansão de massa do farelo de arroz foi desenvolvida pela Anderson International Company (Cleveland, Ohio/USA) (MEALS, 2005). O equipamento sofreu algumas modificações que permitiram proporcionar um alto cisalhamento, um eixo girando contra pinos estacionários gerando uma mistura turbulenta, com água injetada e vapor tendo uma absorção rápida e vaporização no sistema elevando a temperatura da massa sendo um modelo semelhante ao utilizado no processo da empresa onde ocorreu o projeto com uma temperatura de 120°C de operação.

Para evitar esta degradação enzimática é importante estabilizar o farelo logo após o seu beneficiamento. Uma das maneiras utilizadas é o tratamento térmico no farelo recebido que tem 10-12% de umidade, com a adição de água por 4 a 5 segundos alcançando um teor de umidade de 18 a 22% para que ocorra a expansão e estabilização do farelo (MEALS, 2005). O material extrusado sai do equipamento em um formato cilíndrico com um furo interno com cerca 12 mm externo e 5 mm interno. Faz-se necessário que o material passe por um secador de esteiras que conferir uma resistência mecânica para que o material possa ser transportado, o teor de umidade é reduzido a 9% para que no processo de extração a velocidade de percolação seja adequada e para que a micela (mistura de solvente com óleo) não fique contaminada com partículas de farelo pois pode interferir no processo de degomagem (GUNSTONE, 2011).

Quanto a composição do farelo de arroz, pode haver variações na sua composição em função dos contaminantes oriundos do processamento do arroz e pelo grau de polimento empregado no processo. Um engenho que busca um grão de arroz mais branco terá um farelo com mais amido e conseqüentemente originará um farelo com menores teores de lipídios.

Podemos considerar que um farelo originado no processo de beneficiamento de arroz branco terá até 18,5% de lipídios, mas devido à presença das impurezas este valor pode ser menor que 15,5%. Já o farelo proveniente do beneficiamento do arroz parboilizado, tem um valor muito superior de lipídeos devido a parboilização concentrar seus nutrientes, podendo assim chegar à 27% de lipídeos (GUNSTONE, 2011).

A presença de casca de arroz no farelo reduz o teor de lipídios, dificulta o processo de expansão e torna o transporte menos eficiente, além de constituir um material mais fino que dificulta as operações industriais. Além disso, reduz a vida útil do rolo matriz do sistema de peletização em função da sílica presente na casca do arroz, uma vez que confere abrasividade, reduz ainda a qualidade proteica no farelo desengordurado. A quirera também reduz o teor de lipídios no farelo, por isso para sua separação um sistema de peneiras gravimétricas pode ser utilizado para a redução destes fragmentos que são considerados contaminante pelas indústrias. O amido contido nesta fração, normalmente é gelatinizado tornando mais difícil a percolação do solvente, reduzindo o rendimento de extração e aumentando o residual de solvente no farelo desengordurado.

3.3 Óleo do farelo de arroz

3.3.1 Processo de obtenção do óleo de arroz

A extração por solvente é amplamente utilizada em função de ter um rendimento de extração de óleo superior ao da extração mecânica. As plantas tem uma capacidade de 1000 a 5000 ton/dia e um custo de instalação que pode chegar a U\$ 75 milhões (HAMMOND et al., 2005; KEMPER, 2005). O solvente mais utilizado é o hexano que tem uma faixa de ebulição de 65 a 69°C, este fato é importante para a sua recuperação em função do custo energético. No processo de extração existem operações unitárias: a extração, dessolventização do farelo de arroz, destilação da micela (óleo/hexano) e recuperação do solvente. O solvente (hexano comercial) é uma mistura de n-hexano e alguns isômeros, existe ainda uma norma que é aplicada para plantas de extração para garantir a operação com segurança (NFPA-36 Solvent Extration Plants), isso se deve a faixa de explosividade do solvente utilizado que vai de uma faixa 2% até 85%. Muitos solventes foram utilizados antes até

chegar ao hexano (HAMMOND et al., 2005; SHAKHASHIRI, 2008; GUNSTONE, 2011).

O extrator é o equipamento no processo que recebe o farelo da matéria-prima oleaginosa, com a adição do solvente neste, ocorre a solubilização do óleo no solvente formando a chamada micela (solvente/óleo), deixando o farelo desengordurado. Isto ocorre em compartimentos ou leitos onde ocorre a lavagem da micela de forma gradativa e em concentração decrescente de óleo vegetal. Existem equipamentos com 4 chegando até 8 lavagens e no final o material é lavado mais uma vez com solvente e desta forma finalizando o processo. O farelo desengordurado fica em um último compartimento de drenagem onde após alguns minutos é aberto e o farelo cai, após isto será transportado para o dessolventizador (KEMPER, 2005).

Óleo vegetal obtido pelo processo de extração por solvente ou prensagem mecânica das diferentes fontes vegetais, contém diferentes características físico-químicas nos seus lipídios os monos, di e triacilgliceróis, os ácidos graxos livres e nos lipídios polares, como os fosfolipídeos. Enquanto na sua parte denominada insaponificável apresentam os fitoesteróis, tocoferóis e esqualeno (GUNSTONE, 2011).

3.3.2 Refino do óleo de arroz

A primeira etapa do processo de refino de óleos vegetais e denomina-se degomagem. Os fosfolipídios são classificados em hidratáveis e não hidratáveis, os hidratáveis são prontamente retirados pela adição de água, já os não hidratáveis, que são sais de cálcio e magnésio são formados pela hidrólise enzimática dos fosfolipídios originais. O ácido fosfórico ou cítrico é utilizado como um pré-tratamento e assim conseguir efetuar uma remoção mais completa do óleo (ORTHOEFER, 2005; SHAKHASHIRI, 2008). Mas neste tratamento as gomas presentes tendem a escurecer reduzindo assim a qualidade da goma. A retirada destes componentes é para melhorar as características do produto (óleo vegetal), já que melhora a estabilidade física, já que os pigmentos são retirados nesta etapa também ocorre melhora na cor (HAMMOND et al., 2005).

O processo utilizado para a degomagem de óleos vegetais, é normalmente efetuado logo após o processo de extração, assim a micela passa

pelas colunas de evaporação e destilação (*stripper*) tornando-se óleo bruto. Como o óleo ainda está quente, adiciona-se água ou vapor saturado, desta forma a degomagem possa ser efetuada na área, em um processo contínuo por causa da grande capacidade das plantas de extração com centrifugas a prova de explosão por ser em área confinada e com sistemas automatizados (KEMPER, 2005).

3.3.3 Processo de obtenção dos fosfolipídios e lecitina

O óleo de arroz bruto é armazenado em tanques com cerca de 65 toneladas para ser degomado. O óleo é alimentado de forma contínua e controlada através de rotâmetro onde é feita a hidratação, sendo adicionado cerca de 3,0% a 4% de água abrandada, evitando assim a adição de sais de cálcio e magnésio que tendem a reduzir a hidratação de alguns fosfolipídios, a uma temperatura de 78 °C a 85°C e com um tempo de retenção de 60 min no tanque de hidratação. Neste tanque existe ainda uma bomba de circulação com filtro de polimento e um sistema de agitação mecânica. A quantidade de óleo que é arrastado pelas gomas tem uma relação com a quantidade de água adicionada e a pressão de trabalho aplicada na centrifuga para a separação das fases (GUNSTONE, 2011; HAMMOND et al., 2005; SENGAR et al., 2014). Existem ainda outros trabalhos que buscam condições ideais de degomagem em laboratório variando a quantidade de água, temperatura de aquecimento, tempo de contato na hidratação, que utilizamos para definir estes parâmetros de degomagem na indústria (INDIRA et al., 2000).

Caso a filtração da micela não tenha sido eficaz na extração, o óleo pode ser filtrado em sistema de filtração por pressão (filtro de placas) com a adição de 0,10 até 0,15% de auxiliar filtrante (SZUHAI et al., 2005). A umidade do óleo bruto logo após a extração é importante para evitar um consumo adicional desta rocha mineral expandida de sílica. Valores acima de 1% podem iniciar a hidratação e com isso reduzir a taxa de filtração do sistema, já que é necessário para eliminar partículas finas de farelo, casca e outros materiais. Isso evita a desmontagem da centrifuga, podendo operar por 30 a 45 dias (PROCTOR e BROOKS, 2005; SENGAR et al., 2014). A goma deve ter uma hidratação de 50%, assim se reduz a chance de ocorrer a hidrólise da goma e arraste de óleo na goma. A lecitina bruta assim obtida tem aspecto bem denso,

com viscosidade superior a 3000 cp, coloração marrom e compõe-se de 25 a 33% de lecitina (insolúveis em acetona), 17% a 25 % de óleo e 50% de água. A operação de secagem da lecitina bruta deve ser processada a vácuo o mais próximo possível do absoluto (2 a 4 mmHg), para que a temperatura não ultrapasse de 65°C evitando assim o escurecimento do produto. Existem secadores de goma, descontínuos, que a cada 12hs secam 2500 kg de lecitina comercial. Basicamente são construídos em forma de tambor horizontal com camisa para aquecimento, com água quente, providos de um eixo, por onde também circula água quente e que serve ao mesmo tempo de agitador para homogeneizar a massa que está sendo seca. Um sistema convencional de alto vácuo mantém o secador permanentemente sob vácuo. Existem secadores de capacidades mais elevadas, usa-se o sistema de secagem contínua. Também, basicamente, consiste em processar a secagem à baixa temperatura em meio de alto vácuo, alimentando a goma bruta a ser seca de forma a fornecer uma película (filme) que escorra desde a parte superior do secador (alimentação) até a parte inferior (descarga). Durante o tempo de escorrimento, desde o topo até a base do secador, processa-se a secagem desde 50% até 0,5% de umidade. O aquecimento é feito em camisa e controlado por termostato. Os secadores por bateladas são ineficientes e tendem a dar lugar aos contínuos, já podem interferir nas propriedades finais do produto, como coloração e viscosidade, por exemplo (SZUHAJ et al., 2005).

Existe uma influência direta no perfil de cada tipo de lecitinas sendo necessário avaliar as características como a cor, sabor e odor que podem afetar de forma direta os produtos a serem aplicadas. A lecitina de soja é predominantemente a fonte de origem vegetal produzida e utilizada, existem outras como a de Colza e a de Girassol que estão sendo utilizadas no mercado, algodão e milho ainda estão em uma fase no mercado de desenvolvimento e a que está no estudo deste projeto, a lecitina de arroz. As lecitinas brutas podem passar por um processo de filtração para eliminar contaminantes como farelo, casca e impurezas insolúveis (ANDERSON, 1996). Estas impurezas podem ser proteínas, carboidratos e pode haver ainda traços de ferro, outros metais. Além de ser um requisito legal, servem para evitar a oxidação dos produtos onde a lecitina será aplicada. As mesmas podem ser fracionadas, com a utilização de colunas de absorção de celulose, solventes orgânicos. Para a deolização da

lecitina a acetona é considerada um solvente adequado já que 60% dos fosfatídeos são insolúveis neste solvente. O processo consiste na mistura do solvente com a lecitina e com forte agitação ocorre a precipitação da lecitina que após um processo de secagem se torna um material granulado de cor amarelada (PATRAS; OOMAH; GALLAGHER, 2011).

Caso haja a necessidade a separar as frações de fosfolípídeos presentes na lecitina é possível separar a fosfatilcolina (PC) com o uso de etanol ou uma mistura de etanol e água que fica presente na parte solúvel e na fração insolúveis fica o ácido fosfídico (PA) e fosfatidinositol (PI). A fosfatilcolina tem grande aplicação nas margarinas, pois tem a característica de emulsionar mistura de óleo e água (O/A), já a fração insolúvel (PA e PI) tem grande aplicação nas indústrias de chocolates, pois reduzem a viscosidade e desta forma reduzindo a adição manteiga de cacau (PATRAS; OOMAH; GALLAGHER, 2011).

A classificação é feita considerando a lecitina de soja, por ser a de fonte vegetal mais utilizada, a lecitina natural que obtida pelo processo de degomagem. Esta naturalmente é denominada plástica e caso seja necessário converter em natural porém fluida é adicionado ácido graxos na faixa de 2 a 5%. Isto pode ser efetuado na própria degomagem ajustando a posição dos rodetes na centrifuga. Caso sejam adicionados aditivos que possam alterar a química da estrutura dos fosfolípídeos, a lecitina para ser denominada com modificada, na forma química ou enzimática. Ainda existem as lecitinas refinadas que são obtidas por processos de extração, fracionamento dos fosfolípídeos (método proposto por Cowell, R.D.). Podendo ser hidrolisadas, hidrogenadas ,acetilação, com uso de outros solventes como etanol ou acetona, todas estas com aplicações específicas (SZUHAJ et al. 2020).

As definições das suas características seguem o U.S. Food Chemical Codex (54) e na Food and Drug Administration (FDA) onde a lecitina natural (bruta) é obtida de grão de soja ou outras fontes vegetais, onde uma mistura de fosfolípídeos insolúveis em acetona que consiste principalmente fosfatidilcolina, fosfatidiletanolamina e fosfatidilinositol combinada com outras substâncias, como triglicerídeos, ácidos graxos carboidratos. A lecitina natural é obtida pelo processo de degomagem somente com água na produção da Lecitina de Arroz na empresa. Mas as degomagens de outras fontes oleosas podem utilizar

ácido cítrico ou ácido fosfórico para melhorar a hidratação das gomas (ORTHOEFER, 2005; SHAKHASHIRI, 2008). As condições dos grãos utilizados no processo de extração e possíveis contaminantes presentes podem afetar os rendimentos da degomagem e na qualidade da lecitina natural. Um importante ponto neste processo é a filtração da micela para eliminar possíveis traços de farelo que afetam diretamente na cor da lecitina, acredita-se que reações de aldeídos-aminas ocorrem durante o aquecimento do óleo bruto na coluna de destilação para eliminação do solvente. Existe ainda uma segunda possibilidade de eliminar estes contaminantes no óleo bruto, que consiste na filtração com adição de auxiliar filtrante a uma temperatura de 82°C com 0,1% de auxiliar. A filtração é necessária para reduzir o teor de insolúveis em hexano e desta forma a lecitina se torna um ingrediente para comercialização como suplemento nutritivo para encapsulação, como adjunto farmacêutico e como aditivos para aplicações de alta tecnologia. Esta condição é necessária (GARBA et al., 2020; SZUHAJ et al., 2020; CH, 2012.)

A lecitina do tipo natural, apresenta uma coloração escura em função dos carotenoides presentes, temperatura de operação na preparação e em função da temperatura de extração e destilação da micela. As condições da qualidade dos grãos também é outro fator a ser considerado. O branqueamento é um processo utilizado com a adição de 1 a 3% de peróxido de hidrogênio, podendo ser adicionado na goma ou no secador antes do processo de secagem. Na produção da lecitina de arroz feita na IRGOVEL é adicionado 2,5% na goma antes da secagem, além do branqueamento o peróxido tem uma ação bactericida adicional na lecitina (SZUHAJ et al., 2020).

Existe ainda uma segunda possibilidade para um duplo branqueamento da lecitina, que é feito em uma segunda etapa com o peróxido de benzoíla, em que a secagem da lecitina de arroz, é realizada a 50 mg/Hg vácuo e temperatura de 65 °C, que são fatores fundamentais para assegurar a clarificação e evitar a oxidação (ANDERSON, 1996).

3.3.4 Composição do óleo de farelo de arroz

O farelo de arroz apresenta um teor de óleo que pode variar de 15 a 18 % para o farelo branco e no caso do farelo parboilizado pode conter de 21 a 28 %. Existem artigos que citam outros teores de óleo no farelo, com uma faixa de

20 a 25%. O óleo do farelo de arroz é rico em fitoquímicos, o que o torna muito interessante para as áreas de nutrição, farmácia e cosméticos. Existe uma fração conhecida com insaponificáveis que incluem principalmente os tocoferóis e tocotrienóis (vitamina E) e fitosteróis (γ -oryzanol). Estes desempenham funções importantes no nosso organismo, como componentes necessários nas membranas celulares, hormônios e vitaminas (LERMA-GARCÍA, 2009).

Considerado um óleo especial pelas suas características únicas, contendo um elevado nível de fitosteróis, tocoferóis e tocotrienóis que conferem uma estabilidade oxidativa superior, podendo ser usado em frituras, produção de margarinas ou como suplemento para alimentação de animais. Quanto as suas propriedades físico-químicas podemos destacar o seu ponto de fumaça que confere uma estabilidade superior a todos os óleos vegetais (ORTHOEFER, 2005).

Uma fração muito importante é o seu conteúdo de material insaponificável que são os esteróis sendo o principal β -sitosterol é o principal esterol presente no óleo de farelo de arroz. Outros esteróis presentes incluem 4-desmethylsterol, 4-monomethylsterol e 4,4-dimethylsterol. O óleo de farelo de arroz bruto contém teores de 1,5 a 2,9% de oryzanol estes valores variam dependendo da variedade do arroz (ORTHOEFER, 2005). Existem relatos que o Oryzanol pode contribuir para a atividade hipocolesterolêmica em ratos e hamsters, os mesmo efeitos foram evidenciados em seres humanos (DUNFORD, 2005).

Os esteróis presentes no material insaponificável dos óleos vegetais contribuem para reduzir a ação oxidante e por evitar a formação de polimerização do óleo quando aquecido. No óleo de arroz foi constatado que podem reduzir os níveis de colesterol em indivíduos hipercolesterolêmicos. Nos seres humanos o fígado sintetiza o colesterol, é solúvel em água e pode ser transportado pelo corpo com proteínas formando as lipoproteínas (colesterol de alta e baixa densidade, HDL e LDL, respectivamente). Altos índices de LDL estão relacionados a doenças cardíacas, já que podem se depositar nas paredes das artérias reduzindo assim o fluxo sanguíneo aumentando a pressão arterial. O colesterol HDL retorna ao fígado e desta forma sendo excretado. Existem outros fatores que podem contribuir ou reduzir o risco da doença

arterial coronariana, tais como peso, idade, atividades físicas (SHAKHASHIRI, 2008).

O perfil de ácidos graxos do óleo de arroz destaca-se pelo teor de monoglicerídeos, que está na faixa de 6 a 7%, sendo o de maior concentração entre os óleos vegetais. Existem também as ceras, que são ésteres de ácido graxo C16 – C26 e álcoois graxo saturados C24 – C30, estas são classificadas como ceras moles, pois tem o ponto de fusão próximo aos 80°C (DUNFORD, 2005). O teor de cera tem grande variação em função das variedades existentes e estas podem chegar até 8% de cera no óleo. No caso de reduzir a cera no óleo bruto pode ser reduzida para 0,5% para isto é necessário extrair a uma temperatura de 30°C (15 ° ANIVERSARIO ACEITES & GRASAS, 2005).

Fosfolípidios estão presentes no grão de arroz em uma ligação covalente do grupo fosfato e o lipídio, sendo que 10% deste grupo correspondem aos fosfolípidios. São encontrados, nas membranas celulares de planta e animais, sendo muito importante para todos. Alguns fosfolípidios apresentam características benéficas em uma série de doenças e condições humanas, como doença coronariana, câncer e inflamações (LIU, 2013; WALTER et al., 2008).

Assim como ocorre em muitos organismos, os fosfolípidios de arroz contêm componentes como ésteres, ácidos graxos, gliceróis e fosfatos. Os principais fosfolípidios encontrados no arroz incluem fosfatidilcolina (lecitina) (PC), fosfatidiletanolamina (cefalina) (PE) e fosfatidilinositol (PI), fosfatidilserina (PS) os principais fosfolípidios presentes na parte lipídica do farelo de arroz (LIU et al., 2013; DUNFORD, 2005; YOSHIDA, 2011).

A importância relativa dos fosfolípidios na qualidade do arroz não é levada em conta nos critérios utilizados hoje para avaliação do arroz, sendo considerado principalmente o amido, mas existindo ainda a proteína, cinzas e Fibras (WALTER et al., 2008). A ação das enzimas nas frações de lipídeos, que estão presentes na camada mais externa, no farelo de arroz onde estão presentes os fosfolípidios serão afetados, assim como as propriedades físico-químicas do amido, são afetadas no cozimento e na alimentação (LIU et al., 2013).

Podemos destacar alguns benefícios a saúde dos fosfolípidios como no tratamento da artrite com a redução de reações inflamatórias (HARTMANN,

2009), tratamento de células cancerosas reduzindo a metástase e redução nódulos tumorais hepáticos (JANTSCHIEFF, 2011; SAKAKIMA, 2007), na redução dos níveis de colesterol e no tratamento de aterosclerose (WOJCICKI, 1995 ; COHN, 2008), aumento da capacidade de aprendizagem e melhora em distúrbios cognitivos (NAGATA et al., 2011), na melhora da fagocitose, ou seja, remove os patógenos aumentando a imunidade (VITALE, 1992), em doenças hepáticas no seu tratamento, recuperação e coma hepático, sem apresentar efeitos colaterais (COHN, 2008; GUNDERMANN, 2011; WOJCICKI, 1995).

O consumo de arroz tem uma contribuição significativa por ser um alimento de consumo diário 208-578 g e básico nos países asiáticos (ABDULLAH et al., 2004). A contribuição dos fosfolipídeos é de 0,3/100g no caso dos países asiáticos poderemos ter uma ingestão de 1,8g/dia. O normal a ser consumido é de 2-8/dia (COHN, 2008). Assim, podemos considerar que o arroz é uma forma acessível de fosfolipídeos dietéticos.

3.4 Aplicações da lecitina

A lecitina tem diversas aplicações em diferentes áreas como alimentar e farmacêutica (Tabela 1). A lecitina é um emulsificante muito utilizado em diversos seguimentos da industria e nas suas diversas formas como deolizadas, hidroxilada, fluidas, aditivadas, modificadas entre outras possibilidades (STAUFFER, 2005). A lecitina pode ser utilizada em rações animais por causa das suas inúmeras propriedades como: umectantes, coloidais, antioxidantes e fisiológica. Nos alimentos como emulsionante, antioxidante, umectante e dispersante além das indústrias de cosméticos e farmacêutica (ALHAJJ, 2020; ERICKSON, 1995; SZUHAJ et al., 2020; WANG et al., 2020).

Tabela 1. Aplicações da lecitina

Aplicação	Produtos	Função
Alimentos		
	Comidas instantânea	Agente umectante e dispersante; emulsificante
	Produtos de padaria	Modificação das propriedades de panificação; emulsionante; antioxidante
	margarina	Emulsionante; agente anti-salpicos; antioxidante
	Chocolate	Redução da viscosidade; antioxidante
Técnica		
	Dietética	Agente umectante e dispersante
	Inseticidas	Emulsionante; agente de dispersão; substância ativa
	Tintas	Agente de dispersão; estabilizador
	Fitas magnéticas	Agente de dispersão; emulsificante
	Couro	Agente amaciante; penetrante de óleo
	Têxtil	Amolecimento; lubrificante
Cosméticos		
	Cuidados com cabelo	Estabilizador de espuma; emoliente
	Cuidados com pele	Emulsionante; emoliente, engordurante, agente umectante
Farmacêutica		
	Nutrição parental	Emulsionante
	Cremses, loções	Emulsionante; melhorador de penetração

A lecitina de arroz tem características diferenciadas das demais, uma vez que por ser obtida do farelo de arroz, todas as propriedades diferenciais que o óleo de arroz contém são encontradas nesta lecitina. Características que conferem uma estabilidade oxidativa sem adição de aditivos, pois estão presentes na fração insaponificável que está presente, com 4,2% na lecitina obtida do óleo de arroz. Estes componentes de nutrientes presentes conferem propriedades que reduzem o colesterol prejudicial (LDL) sem alterar o colesterol bom (HDL), pois na família dos tocotrienóis, um apresenta esta característica, o γ -oryzanol é apontado como responsável pela redução. Mas os demais apresentam-se com uma fonte rica em vitamina E, e por ter um efeito anticâncer. Sua composição de ácidos graxos, também é destacada pela

relação monoinsaturados e poli-insaturados e por ter baixa absorção da suas frações oleosa quando utilizado em alimentos (GHOSH, 2007).

Aproveitando as características da lecitina de arroz foram efetuadas aplicações em empresas que produzem leite em pó no estado, ambas tiveram os seus resultados dentro da normalidade nos parâmetros esperados para este produto. No teste foi possível validar a substituição da lecitina de soja pela lecitina de arroz, mantendo os parâmetros de qualidade (acidez, umectabilidade, insolubilidade e umidade) analisados pela empresa onde foi efetuado o teste. Além dos parâmetros analíticos foi possível efetuar uma aplicação da lecitina de arroz acima da temperatura (83°C), quando utilizada a lecitina de soja (75°C). Em função das características presentes no óleo de arroz que conferem uma estabilidade oxidativa superior e com isto uma melhor umectabilidade foi conferida ao produto (PESTANA, 2008).

Atualmente a lecitina de arroz está sendo utilizada em outros produtos como substituinte das demais lecitinas, já está em uso de forma industrial na fabricação de queijos cheddar, indústria de biscoitos, como ingrediente para produtos de panificação e ingredientes lácteos, já que a necessidade de algumas empresas em buscar fontes alternativas para a lecitina de soja e com as características da lecitina de arroz que agregam valor aos seus produtos (GHOSH, 2007).

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Material

4.1.1 Lecitina

As amostras de lecitina do óleo de farelo de arroz (*Oryza sativa* L.) foram coletadas nos processos de degomagem e da secagem de cada lote e no período de agosto de 2014 até abril 2016 de lecitina produzidos na Indústria Rio-grandense de Óleos Vegetais Ltda. (IRGOVEL) (Figura 2). O óleo bruto obtido pelo processo de extração foi armazenado e homogeneizado no mesmo período em tanque de aço carbono, externos e com variações climáticas ocorridas neste período. Sendo coletadas as amostras antes e durante a degomagem, e após o processo de secagem da lecitina. As amostras de lecitina foram coletadas de forma composta no envase, após o filtro de polimento e aquecimento do tanque, com uma temperatura de amostras menor que 34°C.

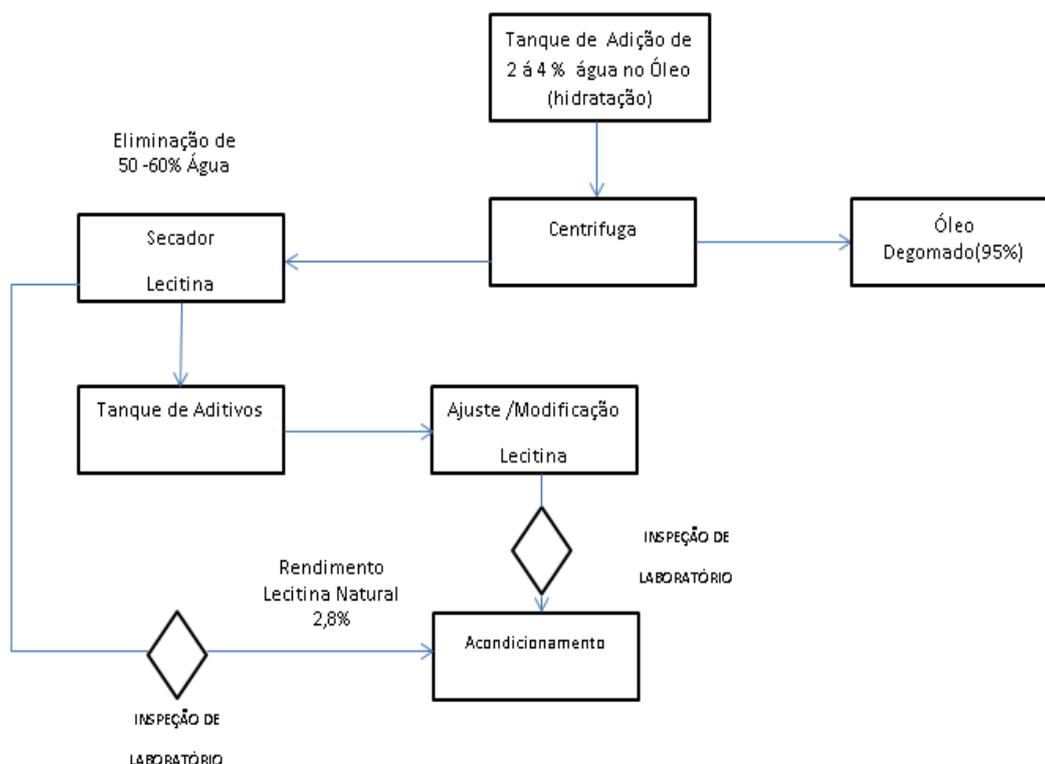


Figura 2. Fluxograma do processo de produção de lecitina de arroz

4.1.2 Reagentes e solventes

Os reagentes e solventes utilizados nas análises efetuadas no laboratório da IRGOVEL e na Universidade Federal de Pelotas (UFPEL), são reagentes PA, soluções padronizadas e grau cromatográfico. Os reagentes utilizados foram dos fornecedores: Vetec, Synth, Merck e Sigma-Aldrich.

4.2 Delineamento experimental

Na Tabela 2 estão identificadas as amostras de lecitina natural e lecitina branqueada, com a numeração de cada lote e seu respectivo ano de produção, que foram utilizadas para a caracterização físico-química, análise da composição nutricional e análise da estabilidade realizadas neste projeto.

Tabela 2. Identificação das amostras de lecitina natural e branqueada utilizadas em cada experimento

<i>Amostra</i>	<i>Lecitina Natural</i>		<i>Lecitina Branqueada</i>	
	ID do Lote	Ano de produção	ID do Lote	Ano de produção
Análise físico-química				
1	027	27/01/2016	227	15/08/2015
2	029	29/01/2016	233	21/08/2015
3	342	08/12/2015	358	24/12/2015
4	062	02/03/2016	106	15/04/2016
5	276	03/10/2014	113	23/04/2016
6	344	10/12/2015	309	05/11/2016
7	233	21/08/2014	220	08/08/2014
8	242	30/08/2014	230	18/08/2014
9	297	24/10/2014	037	06/02/2016
10	043	12/02/2015	282	09/10/2014
11	036	05/02/2015	105	15/04/2014
12	052	21/02/2015	265	22/09/2014
Análise nutricional				
13	062	02/03/2016	106	15/04/2016
Análise de estabilidade				
14	230	18/08/2013	-	-

*ID, identificação.

a) Para a caracterização físico-química foram avaliados 12 lotes distintos referente ao óleo degomado, lecitina natural e lecitina branqueada produzidos

pela IRGOVEL. Todos os lotes foram fabricados com a mesmo protocolo de procedimento aplicado pela IRGOVEL. No óleo degomado foi realizado somente a análise de índice de acidez. Enquanto na lecitina natural e branqueada foram analisados o índice de acidez, insolúveis em hexano, insolúveis em acetona, índice de peróxido, umidade e cor. Todos estes parâmetros foram avaliados nos 12 lotes, com exceção da cor. A análise de cor foi realizada em uma amostra selecionada, lote 027 para lecitina natural e lote 227 para lecitina branqueada, que apresentaram todos os parâmetros físico-químicos dentro das especificações exigidas pelos órgãos (FAO, 2019; FCC, 2012; PHARMACISTS' PHARMACOPEIA, 2009). Para obter maior controle da qualidade do óleo degomado e lecitina produzida a partir do farelo de arroz foram atribuídos pela FAO (2019); FCC (2012); PHARMACISTS' PHARMACOPEIA (2009) os seguintes parâmetros:

- Índice de acidez para o óleo degomado $\leq 23,9 \text{ mg}_{\text{NaOH}}/\text{g}$;
- Índice de acidez para a lecitina $\leq 36 \text{ mg}_{\text{NaOH}}/\text{g}$;
- Insolúvel em hexano para a lecitina $\leq 0,3 \%$;
- Insolúvel em acetona (IAC) para a lecitina $50 \leq \text{IAC} \leq 60\%$;
- Índice de peróxido para a lecitina $\leq 10 \text{ meq/kg}$;
- Umidade (U) para a lecitina $0,3 \leq U \leq 0,75 \%$

Desta forma, os 12 lotes foram avaliados quanto aos parâmetros atribuídos pela legislação a fim de verificar a qualidade da lecitina produzida na IRGOVEL.

b) A caracterização nutricional foi realizada em apenas uma amostra de cada tratamento: lote 062 para lecitina natural e 106 para lecitina branqueada. As amostras foram analisadas quanto ao seu perfil de ácidos graxos, tocoferóis, tocotrienóis, fitoesteróis e fosfolipídios.

c) O estudo de estabilidade foi realizado apenas na lecitina natural, referente ao lote 230. Para o este experimento foram aplicadas diferentes formas de armazenamento, como descrito abaixo.

- Armazenamento externo e interno por 230 dias:

No armazenamento externo, as amostras foram acondicionadas em exposição ao sol e a sombra. Neste armazenamento, as amostras ficaram

expostas a variações climáticas como de umidade relativa (75,6 a 84,9%) e temperatura (-3,0 a 39,6°C). Enquanto no armazenamento interno, a lecitina esteve exposta às condições controladas de temperatura ($20 \pm 3^\circ\text{C}$) e umidade relativa ($80 \pm 5\%$). As amostras foram coletadas nos dias 0, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 140, 170, 200 e 230 para avaliação do índice de acidez, índice de peróxido e umidade.

- Armazenamento em recipiente lacrado após 360 dias:

A armazenagem da lecitina por 360 dias em recipiente lacrado foi avaliada para validar sua estabilidade em salas de armazenagem que podem variar sua temperatura de 5,0 a 33,0°C e umidade relativa de 76,0 a 83,0%. Para esta avaliação, foi realizada uma coleta no dia 0, referente ao dia em que foi produzida e uma outra coleta no 360º dia após sua fabricação.

4.3 Análise físico-química

4.3.1 Índice de acidez

O índice de acidez foi determinado de acordo o método prescrito pela AOCS (2003). O índice de acidez foi expresso em mg de hidróxido de sódio necessários para neutralizar os ácidos em 1 grama de amostra ($\text{mg}_{\text{NaOH}}/\text{g}$).

4.3.2 Insolúvel em hexano

O teor de material insolúvel foi determinado de acordo com o método prescrito AOCS (2017) e expresso em percentagem (%). Este método consiste na solubilização da amostra de lecitina em hexano, seguido do processo de filtração para identificação de substâncias insolúveis em amostras de lecitina.

4.3.3 Insolúvel em acetona

Insolúveis em acetona consiste em determinar a matéria insolúvel na acetona sob as condições do teste, livre farelos, e outro material insolúvel de éter de petróleo conforme método AOCS (2003). Os fosfatídeos são incluídos na fracção insolúvel na acetona. O valor de insolúvel em acetona foram expressos em percentagem (%).

4.3.4 Índice de peróxido

O índice de peróxido foi determinado de acordo o método prescrito pela AOCS (2013). Este método consiste em determinar todas as substâncias em termos de peróxido meq por cada 1000 g de amostra (meq/kg), que oxidam o iodeto de potássio.

4.3.5 Grau de umidade

O grau de umidade foi determinado de acordo o método prescrito pela AOCS (2009) e expresso em percentagem (%). Este método permite determinar o teor de água real de lecitinas por titulação com reagente Fischer.

4.3.6 Cor

A cor da lecitina foi realizada utilizando o método AOCS (2001). Este método utiliza a escala Gardner para medir a tonalidade da cor amarela.

4.4 Análise da composição nutricional

4.4.1 Ácidos graxos

Na caracterização foram analisadas as amostras de lecitina de arroz natural e lecitina de arroz branqueada. Os ácidos graxos contidos nas amostras de lecitina foram transformados em ésteres metílicos através da reação de derivatização com hidróxido de potássio em metanol, conforme a metodologia AOCS (2009). Para controle de qualidade das análises foi utilizado a mistura padrão de ésteres metílicos de ácidos graxos saturados e insaturados (FAMES) adquirido da Sigma–Aldrich Chemical Co. (St. Louis, MO, USA). Os ésteres metílicos de ácidos graxos são derivados pela transesterificação de gorduras com metanol ou metilação de ácidos graxos livres. Esta mistura padrão de multicomponentes inclui ésteres metílicos de ácidos graxos que variam de C4 a C24, cobrindo os principais ácidos graxos monoinsaturados e poli-insaturados.

4.4.2 Tocoferóis e tocotrienóis

A quantificação de tocóis foi realizada através de cromatografia líquida (HPLC) conforme a AOCS (2009). As condições de análise utilizadas foram: bomba isocrática Perkin Elmer serie 200, detector fluorescence PK Elmer serie

200a, comprimento de onda de excitação/emissão foi de 290/330nm, coluna Hibar RT250 x 4 mm LI Chorosorb SI60, 5mm e fase móvel hexano/isopropanol (99/1) com fluxo de 1 mL/min. Os padrões utilizados nesta análise foram: α -tocoferol, γ -tocoferol, α -tocotrienol, γ -tocotrienol, δ -tocotrienol.

4.4.3 γ -oryzanol

A determinação do teor de γ -oryzanol foi realizado de acordo com Bucci, (2003). A análise foi realizada por cromatografia líquida (HPLC) conforme as condições de análise utilizadas: bomba isocrática Perkin Elmer serie 200, detector fluorescence PK Elmer serie 200a, comprimento de onda de excitação/emissão foi de 290/330nm, coluna Hibar RT250 x 4 mm LI Chorosorb SI60, 5mm e fase móvel hexano/isopropanol (99/1) com fluxo de 1 mL/min.

4.4.4 Fosfolipídios

O perfil de fosfolipídeos foi determinado de acordo com o método prescrito pela AOCS (2007) com modificações. Este método consiste na determinação direta de fosfolipídios individuais. Os principais componentes fosfolipídicos determinados foram a fosfatidilcolina, fosfatidil-etanolamina, fosfatidilinositol e ácido fosfatídico por cromatografia líquida de alta performance.

4.5 Análise estatística

A análise estatística foi realizada através da análise de variância (ANOVA), e comparação de médias e o teste de Tukey usados quando houve diferenças significativas ($p < 0,05$) entre as amostras, com auxílio do programa estatístico Minitab 21. Os perfis físico-químico, dos metabólitos e da estabilidade foram avaliados de acordo com as amostras e com o efeito do tratamento da lecitina (natural e branqueada), por meio da análise de multivariada. Foram realizadas a Análise de Componentes Principais (PCA score e PCA biplot) e heatmaps utilizando dados normalizados pela mediana, transformados por Log e escalonados por Pareto usando o MetaboAnalyst 5.0 (www.metaboanalyst.ca) (PANG et al., 2021).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização físico-química da lecitina natural e branqueada

As amostras de lecitina de arroz natural e branqueada, produzidas pela Indústria Rio-grandense de Óleos vegetais (IRGOVEL), utilizadas para análise físico-química estão identificadas de acordo com a numeração do lote e data de fabricação na Tabela 2. A lecitina por ser um material oleoso apresenta parâmetros físico-químicos específicos, estabelecidos pela legislação, para ser comercializada, de forma a garantir sua qualidade comercial (FAO, 2019; FCC, 2012; PHARMACISTS' PHARMACOPEIA, 2009). Contudo ainda são escassos os dados relacionados a lecitina produzida a partir do farelo de arroz, que garantam sua produção e uso em produtos industrializados.

Os parâmetros físico-químicos da lecitina de arroz natural e branqueada estão presentes nas Tabelas 3 e 4, respectivamente. O óleo degomado foi analisado quanto ao índice de acidez (IA), enquanto a lecitina foi analisada quanto ao IA, insolúvel em hexano (IH), insolúvel em acetona (IAC), índice de peróxido (IP) e umidade (U). Os dois produtos foram avaliados na forma natural e branqueada. Os dados obtidos foram analisados através de métodos estatísticos univariados e multivariados com objetivo de melhor avaliar a influência do branqueamento nos parâmetros físico-químicos e no perfil nutricional da lecitina.

O IA do óleo degomado natural variou de 11,62 a 31,74 mg_{NaOH}/g, enquanto o IA do óleo degomado branqueado variou de 8,99 a 29,19 mg_{NaOH}/g (Tabela 3 e 4). O IA está associado normalmente à conservação dos lipídeos, indicando assim o estado de rancificação hidrolítica. O valor do IA para comercialização do óleo degomado de arroz é de no máximo 23,9 mg_{NaOH}/g para uso como ingrediente na alimentação humana e animal segundo o MAPA (2018). Observou-se que os lotes 1 ao 8 ficaram dentro da faixa aceitável de IA para comercialização do óleo degomado tanto natural quanto branqueado, enquanto os lotes 9 ao 12 apresentaram valores acima de 23,9 mg_{NaOH}/g.

Produtos que se encontram fora dessa faixa de IA são transformados em ácidos graxos que podem ser utilizados na produção de sabão em pasta e insumos farmacêuticos. Conforme o procedimento utilizado na IRGOVEL, o ácido graxo é obtido pelo processo de hidrólise do óleo degomado ácido, que

consiste na protonação da cadeia oleosa com a adição de água em uma pressão de 15 bar e temperatura de 150°C. Com este processo se obtém o ácido graxo bruto que apresenta uma acidez de 159,2 a 163,18 mg_{NaOH}/g, e em uma última etapa este material é destilado em um processo de pressão reduzida, obtendo-se o ácido graxo destilado de arroz.

As faixas obtidas para os valores de IA da lecitina natural e branqueada foram de 28,77 a 53,37 mg_{NaOH}/g e de 32,17 a 44,60 mg_{NaOH}/g, respectivamente (Tabela 3 e 4). Conforme a regulamentação para comercialização da lecitina o valor de IA máximo permitido é de 36 mg_{NaOH}/g (FAO, 2019; FCC, 2012; PHARMACISTS' PHARMACOPEIA, 2009). As amostras de lecitina natural referentes os lotes 1, 2, 3, 4, 6 e 7 apresentaram valores de IA permitidos pela regulamentação. Contudo, a lecitina branqueada apresentou apenas os lotes 1, 2, 3 e 6 dentro dos valores de IA permitidos. Além disso, observou-se uma relação direta do IA do óleo degomado com o IA da lecitina, tanto na sua forma natural quanto na branqueada.

O valor de insolúvel em hexano apresenta grande importância no controle de qualidade do óleo extraído, pois indica o grau de contaminação de farelo na lecitina e sua pureza. Assim se faz necessário a análise de controle do óleo antes da degomagem para que se tenha o controle da presença de substâncias inorgânicas, como de metais. O IH variou de 0,037 a 6,775 na lecitina natural e de 0 a 4,808 na lecitina branqueada (Tabela 3 e 4). A legislação permite valor máximo de 0,3% de IH em lecitina (FAO, 2019; FCC, 2012; PHARMACISTS' PHARMACOPEIA, 2009). A lecitina natural apresentou 9 lotes (1, 2, 3, 4, 6, 8, 10, 11, 12) e a lecitina branqueada 4 lotes (1, 2, 4, 5) dentro da especificação exigida do total de 12 lotes analisados (Tabela 5 e 6), eliminando contaminantes como fibras, carboidratos, proteínas que podem ser arrastados do processo de extração ou degomagem, e podem causar turbidez e problemas na aplicação de alguns produtos específicos (SZUHAJ et al., 2020).

O teor de insolúvel em acetona representa importante papel relacionado ao conteúdo de fosfolípidios. O IAC variou de 41,58 a 56,94% na lecitina natural e 46,54 a 58,04% na lecitina branqueada (Tabela 3 e 4). Conforme a legislação o IAC pode variar de 50 a 60% (FAO, 2019; FCC, 2012; PHARMACISTS' PHARMACOPEIA, 2009). As amostras 1, 2, 3, 4, 6, 7 e 8

ficaram dentro da faixa especificada para IAC na lecitina natural, enquanto a lecitina branqueada apresentou todos as amostras dentro do IAC permitido, com exceção da amostra 5 (46,54%).

O índice de peróxido é um parâmetro essencial de qualidade pois avalia o estado de oxidação da lecitina, indicando possível processo de rancificação do produto. A lecitina natural variou de 0 a 1,88 meq/kg e da lecitina branqueada variou de 0,36 a 10,73 meq/kg (Tabela 3 e 4). Segundo os parâmetros de qualidade, o IP deve ser menor que 10 meq/kg em lecitina (FAO, 2019; FCC, 2012; PHARMACISTS' PHARMACOPEIA, 2009). Conforme os dados apresentados na Tabela 5 e 6 pode-se observar que os valores de IP nas amostras analisados não ultrapassaram o parâmetro recomendado, com exceção do lote 6 (10,73 meq/kg) da lecitina branqueada.

A análise de umidade foi realizada devido sua importância no controle microbiológico da lecitina. Segundo SZUHAI et al. (2020) a faixa de umidade considerada segura para prevenção da atividade microbiológica na lecitina é de 0,3 a 0,75%. Contudo, o valor limite de umidade para a lecitina comercializada pode alcançar até 1 % (FAO, 2019; FCC, 2012; PHARMACISTS' PHARMACOPEIA, 2009). Os lotes de lecitina natural e branqueada apresentaram uma faixa de umidade de 0,22 a 1,03% e de 0,17 a 0,77%, respectivamente (Tabela 3 e 4). Desta forma, pode-se dizer que todos os lotes analisados apresentaram uma faixa de umidade que garante sua segurança microbiológica.

Pode-se observar que houve diferenças significativas no perfil físico-químico entre os lotes analisados, tanto na lecitina natural quanto na branqueada (Tabela 3 e 4). Mesmo que todos os lotes tenham sido fabricados seguindo o mesmo protocolo de produção, ainda existe a variação na composição da matéria-prima para a fabricação destes. As amostras de farelo de arroz utilizadas para a produção da lecitina apresentam variações na sua composição que dependem de fatores como cultivar, condições de cultivo como clima, técnica de cultivo, tipo de fertilizante, tratamento do grão antes do beneficiamento e sistema de beneficiamento empregado. Estes fatores impactam as características físico-químicas da lecitina produzida. Contudo, as amostras que apresentaram parâmetros físico-químicos aceitáveis para processamento foram as amostras 1, 2, 3, 4 e 6 para a lecitina natural e as

amostras 1 e 2 para a lecitina branqueada. Estas amostras apresentaram IA, IP, IAC, IH e U dentro das faixas recomendadas pelos órgãos competentes (FAO, 2019; FCC, 2012; PHARMACISTS' PHARMACOPEIA, 2009), sendo assim possível garantir sua qualidade comercial e segurança microbiológica para seu uso em escala industrial.

Para análise de cor, foi selecionada a amostra 1 de lecitina natural referente ao lote 27 e a amostra 1 de lecitina branqueada referente ao lote 227 (Tabela 2), devido as duas amostras apresentarem os parâmetros IA, IP, IAC, IH e U atribuídos pela legislação (Tabela 5 e 6). Na Figura 3 estão expostas as imagens da lecitina natural e branqueada utilizadas para a análise colorimétrica, sendo notável o efeito do branqueamento da lecitina na coloração do produto. A lecitina natural e a lecitina branqueada apresentaram diferença ($p < 0,05$) na sua coloração. As concentrações de lecitina natural e branqueada foram de $17,00 \pm 1,00$ e $8,00 \pm 1,00$ unidades na escala Gardner, respectivamente. A escala Gardner é descrita nos valores de 1 a 18 unidades, variando de amarelo pálido ao vermelho intenso. Desta forma, pode-se dizer que a lecitina natural apresentou coloração mais avermelhada e lecitina branqueada mais amarelada, devido a despigmentação provocada pelo tratamento com peróxido de hidrogênio, fato este visivelmente observado na Figura 3.

Tabela 3. Propriedades físico-químicas do degomado e lecitina natural

Amostra	Óleo	Lecitina				
	Degomado	Natural				
	IA	IA	IH	IAC	IP	U
1	11,62±0,26 ^{fg}	30,95±0,29 ^{def}	0,152±0,001 ^f	53,31±0,27 ^c	1,58±0,01 ^b	0,28±0,09 ^d
2	10,21±0,12 ^g	28,77±1,01 ^f	0,053±0,002 ^h	54,83±0,32 ^b	1,88±0,01 ^a	0,46±0,06 ^{cd}
3	13,07±0,24 ^f	30,45±0,19 ^{ef}	0,037±0,001 ^h	56,94±0,58 ^a	0,00±0,00 ^f	0,22±0,07 ^d
4	15,90±0,68 ^e	32,85±1,90 ^{cd}	0,146±0,005 ^f	54,68±0,69 ^b	0,00±0,00 ^f	0,28±0,05 ^d
5	19,04±0,33 ^d	41,17±0,11 ^b	0,661±0,006 ^d	47,85±0,09 ^e	0,64±0,04 ^d	1,03±0,19 ^a
6	16,39±0,34 ^e	32,61±0,77 ^{cde}	0,090±0,001 ^g	55,79±0,32 ^{ab}	0,47±0,09 ^e	0,82±0,10 ^{ab}
7	22,10±0,11 ^c	34,70±0,27 ^c	6,775±0,018 ^a	51,15±0,14 ^d	1,06±0,11 ^c	0,82±0,06 ^{ab}
8	22,96±0,48 ^c	40,58±1,11 ^b	0,300±0,010 ^e	52,10±1,22 ^d	1,13±0,02 ^c	0,57±0,06 ^{bc}
9	27,24±0,48 ^{ab}	42,18±0,21 ^b	2,313±0,015 ^b	42,18±0,21 ^{fg}	0,00±0,00 ^f	1,01±0,06 ^a
10	26,35±0,36 ^b	40,45±0,49 ^b	1,662±0,013 ^c	43,12±0,27 ^f	0,00±0,00 ^f	0,60±0,01 ^{bc}
11	32,95±0,45 ^a	40,51±0,69 ^b	0,282±0,003 ^e	48,16±0,72 ^e	0,00±0,00 ^f	0,66±0,14 ^{bc}
12	31,74±0,42 ^a	53,39±0,13 ^a	0,164±0,001 ^f	41,58±0,10 ^g	0,00±0,00 ^f	0,78±0,07 ^{ab}

*Valores correspondentes à média de três repetições ± desvio padrão; médias com letras distintas na mesma coluna demonstram diferenças estatisticamente significativas entre as frações pelo teste de Tukey ($p < 0,05$). **IA**, índice de acidez ($\text{mg}_{\text{NaOH}}/\text{g}$); **IH**, insolúvel em hexano (%); **IAC**, insolúvel em acetona (%); **IP**, índice de peróxido (meq/kg); **U**, umidade (%).

Tabela 4. Propriedades físico-químicas do degomado e lecitina branqueada

Amostra	Óleo	Lecitina				
	Degomado	Branqueada				
	IA	IA	IH	IAC	IP	U
1	8,99±0,33 ^h	32,17±0,45 ^g	0,118±0,001 ^d	55,82±0,61 ^{abc}	3,30±0,06 ^d	0,17±0,03 ^d
2	11,48±0,31 ^{gh}	34,16±0,13 ^f	0,269±0,002 ^{cd}	56,23±0,18 ^{ab}	7,48±0,07 ^c	0,25±0,04 ^d
3	13,87±0,62 ^{fg}	34,52±0,54 ^f	1,175±0,001 ^{cd}	56,52±0,56 ^{ab}	8,36±0,16 ^b	0,23±0,06 ^d
4	16,06±0,26 ^{ef}	36,38±0,21 ^e	0,000±0,000 ^d	53,64±0,05 ^{cde}	0,93±0,07 ^f	0,30±0,01 ^{cd}
5	18,81±0,39 ^d	37,26±0,55 ^{cde}	0,117±0,001 ^d	46,54±0,92 ^g	7,28±0,11 ^c	0,50±0,06 ^b
6	18,00±0,23 ^{de}	34,45±0,42 ^f	0,943±0,003 ^{cd}	49,92±0,09 ^f	10,73±0,14 ^a	0,45±0,04 ^b
7	22,05±0,20 ^c	36,82±0,48 ^{de}	0,420±0,010 ^{cd}	58,04±0,27 ^a	1,11±0,04 ^f	0,42±0,01 ^{bc}
8	21,97±0,69 ^c	37,85±0,14 ^{cd}	4,808±0,010 ^a	57,31±0,28 ^a	0,36±0,01 ^h	0,78±0,07 ^a
9	27,33±0,29 ^b	38,25±0,12 ^c	3,506±0,011 ^b	54,59±0,19 ^{bcd}	0,66±0,08 ^g	0,46±0,03 ^b
10	27,30±0,29 ^b	40,94±0,21 ^b	3,369±0,003 ^b	52,39±0,45 ^{def}	0,89±0,07 ^g	0,77±0,03 ^a
11	31,52±0,66 ^a	39,95±0,44 ^b	1,433±0,003 ^c	52,00±2,60 ^{ef}	2,65±0,06 ^e	0,51±0,05 ^b
12	29,19±0,07 ^{ab}	44,60±0,62 ^a	1,117±0,001 ^{cd}	52,78±0,43 ^{de}	0,38±0,00 ^h	0,53±0,03 ^b

*Valores correspondentes à média de três repetições ± desvio padrão; médias com letras distintas na mesma coluna demonstram diferenças estatisticamente significativas entre as frações pelo teste de Tukey ($p < 0,05$). **IA**, índice de acidez ($\text{mg}_{\text{NaOH}}/\text{g}$); **IH**, insolúvel em hexano (%); **IAC**, insolúvel em acetona (%); **IP**, índice de peróxido (meq/kg); **U**, umidade (%).

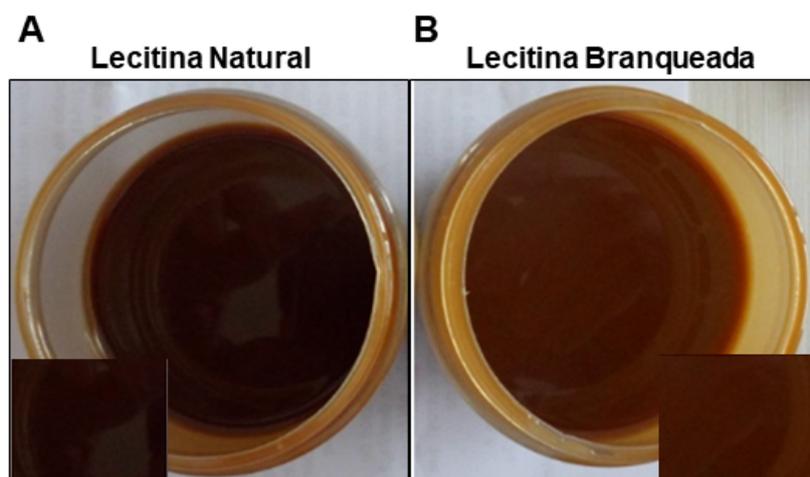


Figura 3. Imagem da lecitina natural (A) e lecitina branqueada (B) utilizada na análise colorimétrica

Além disso, foram observadas as diferenças nas propriedades físico-químicas entre lecitina natural e branqueada. Para isto, a análise multivariada das propriedades físico-químicas agrupadas como IA, IAC, IP, IH e U foi realizada para obtenção da representação gráfica da análise de componentes principais não-supervisionada PCA score e PCA biplot (Figura 4A e 4B, respectivamente). As duas primeiras componentes principais (CP) da PCA dos parâmetros físico-químicos explicam 79,5 % da variabilidade total existente entre as amostras. Na análise de PCA-score observou-se que as lecitinas natural e branqueada apresentaram algumas diferenças nas suas características físico-químicas, sendo estas diferenças explicadas por 55,2% pela CP1 e 24,3% pela CP2 (Figura 4A). A lecitina branqueada se diferenciou da lecitina natural principalmente pelo índice de peróxido, demonstrando uma maior susceptibilidade a rancificação (Figura 4B). A análise de Heatmap mostrou que o branqueamento da lecitina resultou no aumento dos valores de IA, IH, IAC e IP, e redução nos valores de umidade (Figura 4C).

O processo de lecitina branqueada difere da lecitina natural somente com relação a adição do peróxido de hidrogênio como aditivo tecnológico prévia a etapa de secagem. Este processo tem como objetivo tornar mais clara a lecitina através do uso do peróxido de hidrogênio, que por sua vez atua diretamente nos pigmentos naturais da lecitina e contribuiu para o controle microbiológico. Além disso, a adição deste aditivo pode justificar a tendência no

aumento do IA e IP na lecitina branqueada. Contudo, teores elevados de IA e IP resultam em desvantagens pois podem interferir no produto de forma a acelerar os processos de degradações como a rancificação.

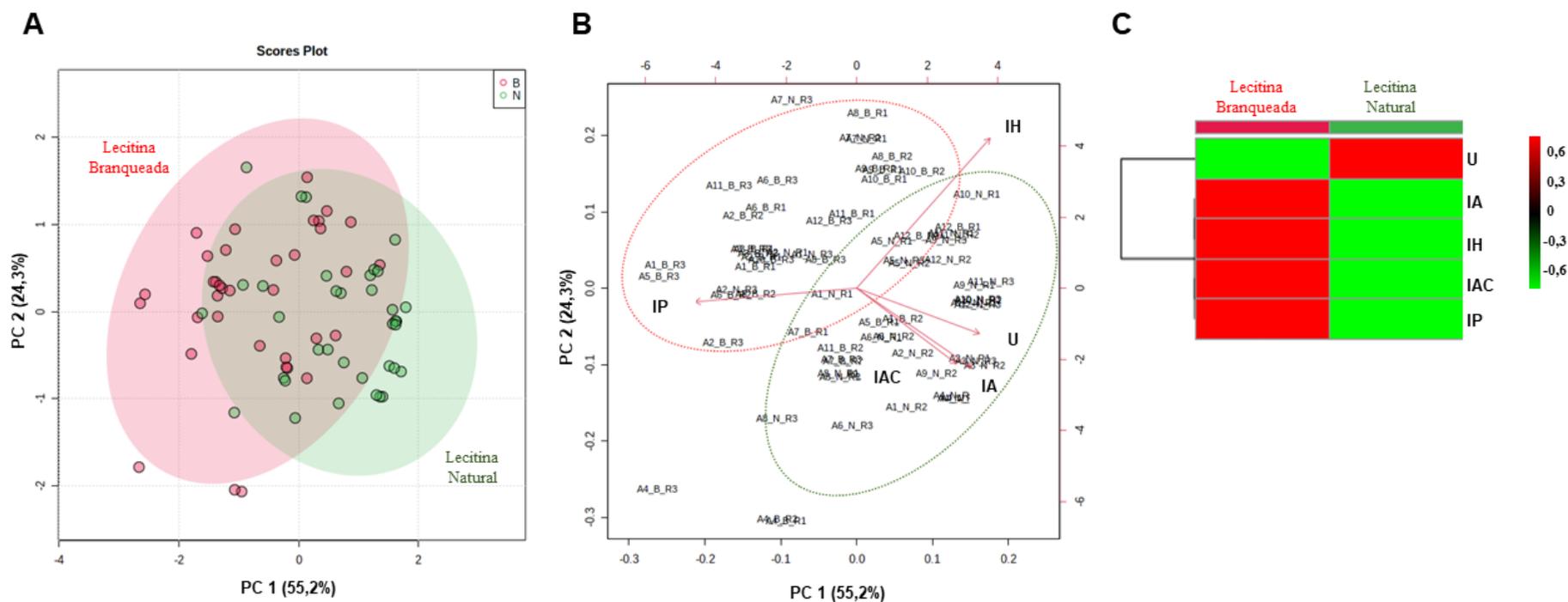


Figura 4. Comparação nas propriedades físico-químicas da lecitina natural (N) e lecitina branqueada (B). Representação gráfica da análise de componentes principais não-supervisionada PCA score **(A)**, PCA biplot **(B)** e heatmap **(C)** representando a maior fonte de variabilidade na lecitina natural e branquada. A escala de cores representa a variação na concentração relativa dos parâmetros físico-químicos, de alto teor (vermelho) a baixo (verde). IA, índice de acidez; IH, insolúvel em hexano; IAC, insolúvel em acetona; IP, índice de peróxido; U, umidade; A, amostra; R, réplica

5.2 Caracterização nutricional da lecitina natural e branqueada

Para a caracterização nutricional da lecitina natural e branqueada foram selecionadas uma amostra de cada tratamento, referentes aos lotes 62 e 106, respectivamente, produzido pela IRGOVEL (Tabela 2). Os compostos analisados da lecitina natural e branqueada foram os ácidos graxos, tocoferóis, tocotrienóis, fístosteróis e fosfolípidios. Os ácidos graxos saturados analisados foram os ácidos capróico, láurico, mirístico, pentadecanoico, palmítico, márgárico, esteárico, arquídico, behênico e lignocérico, enquanto os ácidos graxos insaturados foram os ácidos palmitoléico, cis-10-heptadecenóico, oleico, linoleico (*trans*), linoleico, linolênico e eicosanóico (Tabela 5).

O ácido palmítico representou o composto com maior teor tanto na lecitina natural (21,3 mg/100g) quanto na branqueada (21,0 mg/100g), representando 83% dos ácidos graxos saturados totais. Com relação aos ácidos graxos insaturados da lecitina natural e branqueada, o ácido oleico (38,6 e 38,8 mg/100g, respectivamente) e ácido linoleico (32,8 e 33,3 mg/100g, respectivamente) representaram 96% do total de ácidos graxos insaturados analisados (Tabela 5). Os teores de ácidos graxos detectados são similares aos relatados por outros autores como ADHIKARI e ADHIKARI (1986), LIU et al. (2013) e JALA e PRASAD (2015).

Os tocoferóis, tocotrienóis e fístosteróis analisados foram: α -tocoferol, γ -tocoferol; α -tocotrienol, γ -tocotrienol, δ -tocotrienol; e γ -oryzanol, respectivamente. As lecitinas natural e branqueada apresentaram valores respectivos de 7,1 e 4,5 mg/100g de α -tocoferol; e 6,9 e 6,15 mg/g de γ -tocoferol. Com relação aos teores de tocotrienóis, as lecitinas natural e branqueada apresentaram teores de γ -tocotrienol de 40,9 e 35,6 mg/100g, respectivamente, destacando-se quanto as outras isoformas analisadas δ -tocotrienol (18, e 20,9 mg/100g, respectivamente) e α -tocotrienol (1,83 e 0 mg/100g, respectivamente). O teor de γ -oryzanol na lecitina natural foi e 1,46 mg/100g e na lecitina branqueada foi de 1,60 mg/100g (Tabela 5).

Os resultados tocoferóis e tocotrienóis encontrados nas amostras de lecitina natural apresentaram-se em sua maioria superiores ao comparados com a lecitina branqueada, a causa provável para este fato é causado na adição do aditivo para o branqueamento que acaba atacando os pigmentos naturais presentes na lecitina. Os valores de tocoferóis, tocotrienóis e fitosterol

apresentados na lecitina foram inferiores aos encontrados no óleo de arroz bruto (GUNSTONE, 2005; KAMAL-ELDIN, 2005; KAMAL-ELDIN e APPELQVIST, 1996). Contudo é importante destacar que os tocoferóis e tocotrienóis comumente presentes no farelo de arroz permaneceram presentes na lecitina, atribuindo uma característica antioxidante a lecitina de arroz. A presença de γ -oryzanol, uma mistura de ésteres do ácido ferúlico e de álcoois triterpênicos, na composição atribuiu uma estabilidade aumentada à lecitina devido seu potencial antioxidante, comumente ausentes em outras matérias-primas utilizadas para a produção de lecitina. Entre as múltiplas ações desse composto mencionam-se os efeitos no crescimento, combate a doenças cefálicas e cervicais, minimização dos sintomas da menopausa, combate à anemia, atuação como agente cardioprotetor, redutor de colesterol plasmático e da absorção de colesterol hepático e agente de prevenção da arteriosclerose (WILSON, 2007; WILSON, 2000).

Dentre os fosfolipídios analisados, a fosfatidilcolina e fosfatidilinositol representaram 80% dos fosfolipídios totais (55,6 mg/100g) tanto para lecitina natural quanto para a branqueada de arroz (Tabela 5). Contudo, o teor de fosfatidilcolina foi majoritário na lecitina natural (29,7 mg/100g), valor este similar ao encontrado por Pragasam (2002) (30 mg/100g). Enquanto a lecitina branqueada apresentou teor de 24,1 mg/100g, valor inferior ao analisado por Adhikari (1986) (38 mg/100g). Além disso, pode-se dizer que o conteúdo de fosfatidilcolina foi superior quando comparado as lecitinas de soja (22 mg/100g), girassol (25 mg/100g) e colza (25 mg/100) e similar ao da lecitina de milho (30 mg/100g) (JALA e PRASAD, 2015). Importante destacar que a colina, presente na fosfatidilcolina, é essencial para a biossíntese da acetilcolina e apresenta um importante papel na redução de doenças crônicas como Alzheimer (ALHAJJ, 2020).

A lecitina natural apresentou teores superiores de fosfatidilcolina (29,7 mg/100g), fosfatidiletanolamina (5,5 mg/100g), fosfatidilinositol (14,1 mg/100g), ácido fosfatídico (6,6 mg/100g) quando comparada lecitina branqueada (24,1; 3,3; 12,4; 6,3 mg/100g, respectivamente). Comportamento este observado também pela análise de heatmap, onde se observa uma maior tendência em acumular fosfolipídios na lecitina natural do que na branqueada (Figura 5C).

Já os teores encontrados de fosfatidietanolamina encontrados na lecitina de arroz natural e branqueada (5,5 e 3,3 mg/100g, respectivamente) apresentaram valores inferiores quando comparados com os outros estudos propostos por Adhikari (1986) (33,2 mg/100g) e Pragasm (2002) (24 mg/100g). Pode estar associada a acidez da matéria-prima, a forma de conservação do arroz em grão, bem como o estado dos mesmos, umidade entre outros fatores que afetem o grão em geral (LIU et al., 2013). O ponto a ser testado é que a lecitina de arroz em estudo não utiliza ácidos para melhorar a hidratação deste fosfolípido, que é considerado não hidratável somente pela presença de água no processo de degomagem (SHAKHASHIRI, 2008).

Os teores fosfatidilinositol encontrados para lecitina (14,1 mg/100g) natural e branqueada (12,4 mg/100g) são superiores ao encontrado por ADHIKARI (1986) (10,9 mg/100g) para lecitina de arroz; similares ao da lecitina de soja (12 mg/100g) (SCHNEIDER, 2008; CENTRAL SOYA, 2002; CHERRY e KRAMER, 1989); e inferiores as lecitinas de girassol (19 mg/100g), colza (15 mg/100g) e milho (16 mg/100g) (GREWAL, 1978; APPLEQVIST e OHLSON, 1972; WEBER, 1981)

O ácido fosfatídico identificados nas lecitinas de arroz natural e branqueada apresentaram valores 6,6 e 6,3 mg/100g, respectivamente, estes valores estão dentro do esperado para estes fosfolípidios, tendo em vista que na etapa de degomagem não é adicionado qualquer tipo de ácido para facilitar a hidratação dos fosfolípidios considerados não hidratáveis no processo de degomagem. Valor inferior para lecitina de arroz foi encontrado por ADHIKARI (1986) (3,6 mg/100g) e superior por PRAGASAM (2002) (14 mg/100g), o que pode estar relacionado ao uso de ácido fosfórico, que por sua vez atua de forma a melhorar a hidratação (SHAKHASHIRI, 2008; SENGAR et al., 2014; SHAKHASHIRI, 2008).

Tabela 5. Composição nutricional da lecitina natural e branqueada

Composição	Lecitina Natural	Lecitina Branqueada
Acido graxo saturado		
Capróico C6:0	0,09±0,001 ^a	0,08±0,001 ^b
Láurico C12:0	0,07±0,004 ^a	0,08±0,005 ^a
Mirístico C14:0	0,42±0,005 ^a	0,43±0,004 ^a
Pentadecanoico C15:0	0,07±0,001 ^a	0,07±0,001 ^a
Palmítico C16:0	21,26±0,155 ^a	21,00±0,100 ^a
Margárico C17:0	0,07±0,011 ^a	0,08±0,101 ^a
Esteárico C18:0	1,68±0,110 ^a	1,65±0,110 ^a
Araquídico C20:0	0,69±0,011 ^a	0,67±0,011 ^a
Behênico C22:0	0,39±0,022 ^a	0,42±0,035 ^a
Lignocérico C24:0	0,77±0,005 ^b	0,89±0,009 ^a
Total	25,50±0,331 ^a	25,36±0,490 ^a
Acido graxo insaturado		
Palmitoléico C16:1	0,36±0,011 ^a	0,26±0,006 ^b
Cis-10-heptadecenoico C17:1	0,05±0,005 ^a	0,03±0,002 ^b
Oléico C18:1	38,59±2,022 ^a	38,78±1,015 ^a
Linoléico C18:2 trans	0,069±0,001 ^a	0,070±0,001 ^a
Linoléico C18:2	32,86±1,172 ^a	33,30±2,051 ^a
Linolênico C18:3	1,91±0,012 ^a	1,78±0,012 ^b
Eicosenoico C20:1	0,47±0,005 ^a	0,47±0,014 ^a
Total	74,32±0,551 ^a	74,70±0,552 ^a
Tocoferol		
α-Tocoferol	7,11±0,111 ^a	4,50±0,062 ^b
γ-Tocoferol	6,98±0,101 ^a	6,15±0,055 ^b
Total	14,09±0,141 ^a	10,65±0,061 ^b
Tocotrienol		
α-Tocotrienol	1,83±0,044 ^a	0,00±0,000 ^b
γ-Tocotrienol	40,90±0,012 ^a	35,57±0,061 ^b
δ-Tocotrienol	18,07±0,022 ^b	20,87±0,111 ^a
Total	60,81±0,061 ^a	56,45±0,173 ^b
Fitoesterol		
γ-Oryzanol	1,46±0,013 ^b	1,60±0,011 ^a
Total	1,46±0,013 ^b	1,60±0,011 ^a
Fosfolipídio		
Fosfatidilcolina	29,70±0,461 ^a	24,06±0,121 ^b
Fosfatidiletanolamina	5,15±0,050 ^a	3,28±0,011 ^b
Fosfatidilinositol	14,14±0,030 ^a	12,40±0,402 ^b
Acido fosfatídico	6,62±0,070 ^a	6,29±0,010 ^b
Total	55,61±0,531 ^a	46,04±0,515 ^b

*Valores correspondentes à média de três repetições ± desvio padrão, expressos em mg/100g; médias com letras distintas na mesma linha demonstram diferenças estatisticamente significativas entre as frações pelo teste de Tukey (p<0,05).

Além disso, foram observadas as diferenças no perfil de lipídeos entre lecitina natural e branqueada. Para isto, a análise multivariada das frações lipídicas agrupadas como ácidos graxos, tocoferóis, tocotrienóis e fosfolípidios foi realizada para obtenção da representação gráfica da análise de componentes principais não-supervisionada PCA score e PCA biplot (Figura 5A e 5B, respectivamente). As duas primeiras componentes principais (CP) da PCA dos compostos químicos explicam 61,1% da variabilidade total existente entre as amostras. Na análise de PCA-score observou-se que as lecitinas natural e branqueada apresentam algumas diferenças nas suas características nutricionais, sendo estas diferenças explicadas por 39,2% pela CP1 e 21,9% pela CP2 (Figura 5A).

A lecitina natural apresentou uma maior tendência em acumular fosfolípidios, tocoferol (α - e γ -), tocotrienol (α - e γ -) e ácidos graxos saturados (araquídico, caprótico, esteárico e palmítico) e insaturados (eicosanóico, palmitoléico, linolênico, cis-10-heptadecenoico). Enquanto a lecitina branqueada se destacou por acumular γ -oryzanol, δ -tocotrienol, ácidos graxos saturados (margárico, mirístico, láurico, lignocérico, behênico e pentadecanoico) e insaturados (oleico e linoleico) (Figura 5B e 5C).

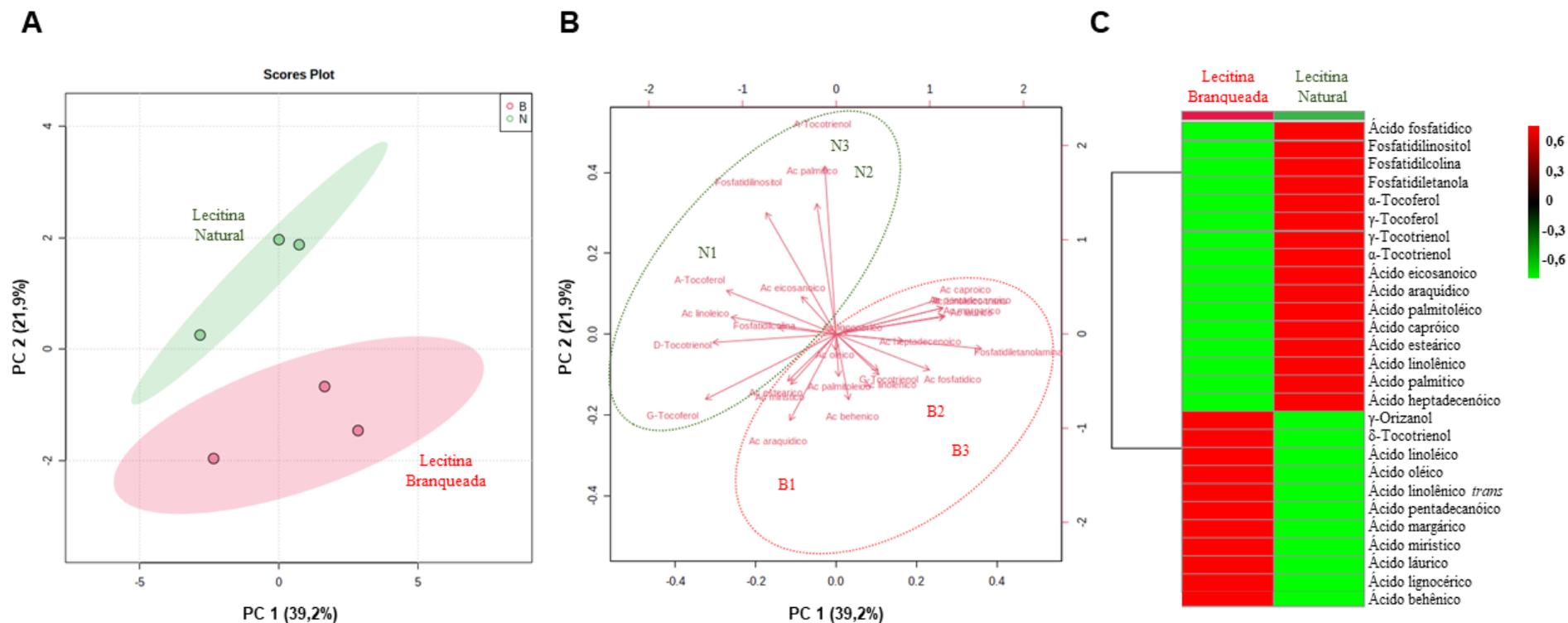


Figura 5. Comparação na composição química da lecitina natural (N) e lecitina branqueada (B). Representação gráfica da análise de componentes principais não-supervisionada PCA score (A), PCA biplot (B) e heatmap (C) representando a maior fonte de variabilidade na lecitina natural e branquada. A escala de cores representa a variação na concentração relativa dos compostos químicos, de alto teor (vermelho) a baixo (verde)

5.3 Estabilidade da lecitina durante o armazenamento

Para a o estudo de estabilidade foi utilizada a lecitina natural, referente ao lote 230 produzido pela IRGOVEL (Tabela 2). A estabilidade da lecitina foi avaliada de 2 formas: (1) durante 230 dias em recipiente aberto; e (2) após 360 dias em recipiente lacrado. A armazenagem durante 230 dias em recipiente aberto foi considerada um estudo de estabilidade acelerada, devido a lecitina ficar exposta às condições externas de sol e sombra, e condições internas após abertura de seu recipiente. Nas condições externas, a lecitina esteve exposta a variações climáticas como de umidade relativa (75,6 a 84,9%) e temperatura (-3,0 a 39,6°C). Enquanto nas condições internas, a lecitina esteve exposta às condições controladas de temperatura ($20 \pm 3^\circ\text{C}$) e umidade relativa ($80 \pm 5\%$) durante 230 dias. A armazenagem da lecitina por 360 dias em recipiente lacrado foi avaliada para validar sua estabilidade em salas de armazenagem que podem variar sua temperatura de 5,0 a 33,0°C.

No armazenamento nas condições externas e internas, foram avaliados os parâmetros físico-químicos como índice de acidez, índice de peróxido e umidade nos dias 0, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 140, 170, 200 e 230 de armazenagem. Foram observadas as mudanças nas propriedades físico-químicas durante os 230 dias de armazenagem no sol e na sombra. Para isto, a análise multivariada dos parâmetros físico-químicas agrupados como IA, IP e U foi realizada para obtenção da representação gráfica da análise de componentes principais não-supervisionada PCA score e heatmap da lecitina armazenada em local externo no sol (Figura 6A e 6B, respectivamente), na sombra (Figura 6C e 6D, respectivamente) e em local interno (Figura 6E e 6F, respectivamente).

As duas primeiras componentes principais (CP) da PCA dos parâmetros físico-químicos explicam 97,8; 100; e 100% da variabilidade total existente entre as amostras de lecitina armazenadas no sol, na sombra e em ambiente interno, respectivamente. Na análise de PCA-score observou-se uma separação entre os grupos representados por dias de armazenagem, indicando variações nas características analisadas entre os grupos, sendo estas diferenças explicadas por 84,6% pela CP1 e 13,2% pela CP2 no armazenagem no soo; 99,4% pela CP1 e 0,6% pela CP2 no armazenagem

na sombra; e 99,3% pela CP1 e 0,7% pela CP2 no armazenamento interno (Figura 6A; 6C e 6E, respectivamente).

Interessante observar que a CP1 foi a componente responsável por explicar a maior variabilidade existente entre os grupos nas três formas de armazenamento, sendo responsável pela evidente separação dos dias 0, 15 e 30 dos demais dias analisados no armazenamento no sol (Figura 6A); e dos dias 0, 15, 30, 45, 60, 75 e 90 dos demais dias analisados no armazenamento na sombra e interno (Figura 6C e 6E).

Além disso, uma evidente mudança nos parâmetros físico-químicos pode ser observada na análise de heatmap tanto no armazenamento externo (no sol quanto na sombra) e interno (Figura 6B, 6D e 6F, respectivamente). Dessa forma, foi analisado uma tendência no aumento dos valores de índice de acidez, índice de peróxido e umidade a partir do 105º dia de armazenamento.

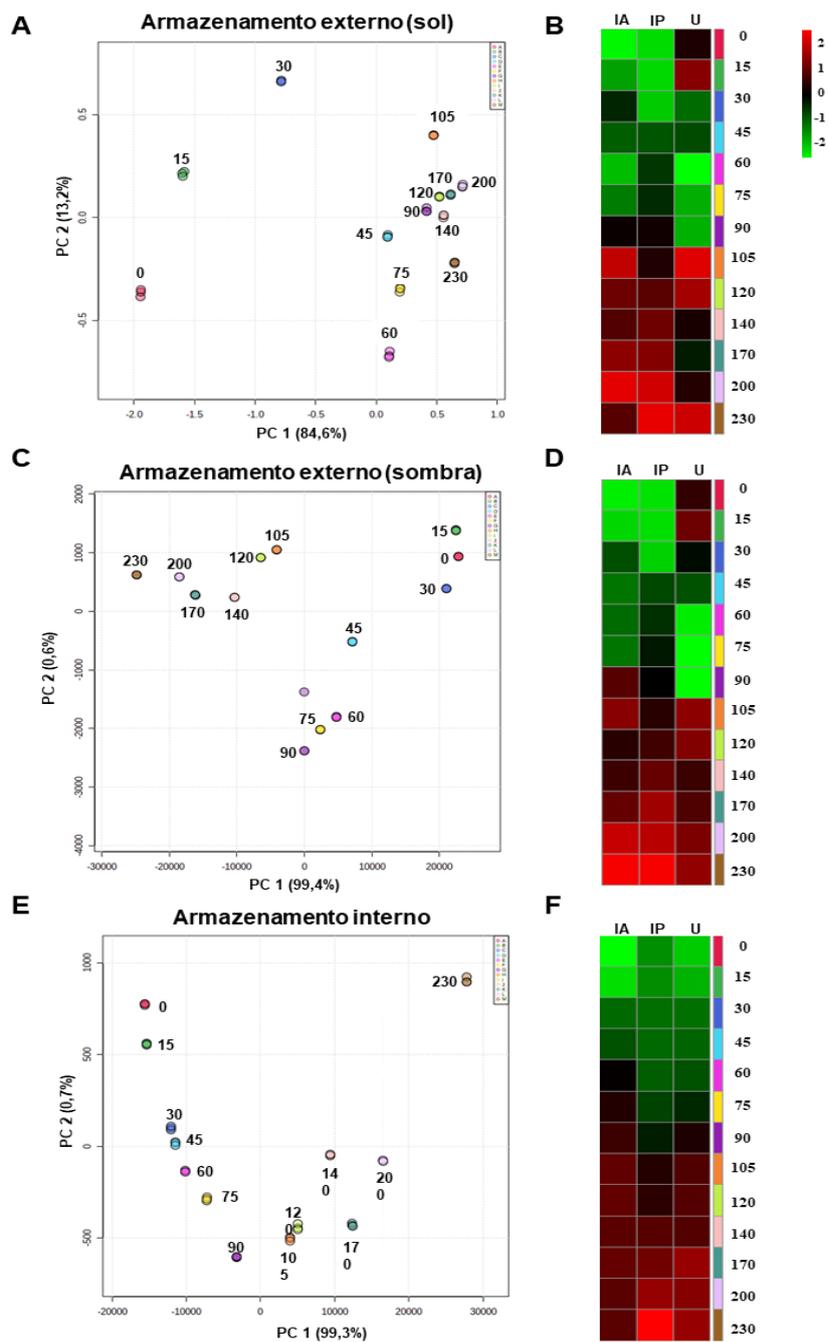


Figura 6. Comparação nas propriedades físico-químicas da lecitina natural durante o armazenamento no sol e na sombra. Representação gráfica da análise de componentes principais não-supervisionada PCA score **(A)** e **(C)**, e heatmap **(B)** e **(D)** da lecitina armazenada no sol e na sombra, respectivamente. A escala de cores representa a variação na concentração relativa dos parâmetros físico-químicos, de alto teor (vermelho) a baixo (verde). Números dipostos na PCA score e heatmap indicam o número de dias de armazenamento. **IA**, índice de acidez; **IP**, índice de peróxido; **U**, umidade

Além disso, foi realizada uma análise comparativa entre o armazenamento no sol, na sombra e interno. As amostras de lecitina armazenadas nestas condições apresentaram diferenças significativas em seus parâmetros físico-químicos (Tabela 6). No armazenamento interno foram observados valores superiores de índice de acidez ($IA_{\text{interno}} > IA_{\text{sol}} > IA_{\text{sombra}}$) e umidade ($U_{\text{interno}} > U_{\text{sombra}} > U_{\text{sol}}$) quando comparado ao armazenamento externo. Contudo, dentre as condições externas, o armazenamento ao sol afetou mais o IA quando comparada a condição sombra, e o armazenamento a sombra afetou mais a U quando comparada a condição sol. Enquanto o índice de peróxido ($IP_{\text{sombra}} > IP_{\text{sol}} > IP_{\text{interno}}$) apresentou valores superiores no armazenamento externo quando comparado ao interno. Dentre as condições externas, o armazenamento à sombra afetou mais o IP que o armazenamento no sol.

Com relação a legislação proposta pela FAO (2019); FCC (2012) e PHARMACISTS' PHARMACOPEIA (2009) referente aos parâmetros físico-químicos para lecitina de arroz foi observado que o índice de acidez e umidade estiveram dentro das especificações ($IA \leq 36 \text{ mg}_{\text{NaOH}}/\text{g}$ e $U \leq 1\%$) para todas as condições e dias de armazenamento. Por outro lado, o índice de peróxido se manteve dentro da faixa permitida ($IP \leq 10 \text{ meq/kg}$) apenas nos dias 0, 15 e 30 de armazenamento em condições externas (sol e sombra); e nos dias 0, 15, 30, 45, 60 e 75 de armazenamento em condição interna. Isto sugere que o armazenamento em condições externas é mais drástico que em condições internas controladas de armazenamento, principalmente no que diz respeito ao IP, que mede o estado de oxidação da lecitina, indicando aceleração no processo de rancificação da lecitina armazenada em condições (sol e sombra) onde ocorrem exposição prolongada ao ar, juntamente com variações extremas de temperatura e umidade, e ação direta da luz.

Tabela 6. Propriedades físico-químicas da lecitina durante o armazenamento externo (sol e sombra) e interno

Tempo (dias)	IA			IP			U		
	Condições de armazenamento								
	Sol	Sombra	Interna	Sol	Sombra	Interna	Sol	Sombra	Interna
0	31,18±0,005 ^a	31,19±0,004 ^a	31,19±0,004 ^a	0,28±0,001 ^a	0,28±0,001 ^a	0,28±0,003 ^a	0,10±0,001 ^a	0,10±0,003 ^a	0,11±0,001 ^a
15	31,97±0,021 ^a	31,64±0,010 ^b	31,42±0,005 ^c	0,45±0,006 ^c	0,64±0,003 ^a	0,51±0,003 ^b	0,18±0,002 ^b	0,13±0,001 ^c	0,19±0,002 ^a
30	30,18±0,002 ^c	30,67±0,004 ^b	32,09±0,010 ^a	1,68±0,001 ^c	2,07±0,006 ^b	3,74±0,004 ^a	0,29±0,001 ^a	0,29±0,003 ^a	0,49±0,003 ^a
45	30,42±0,021 ^b	30,08±0,006 ^c	32,21±0,009 ^a	12,25±0,005 ^b	16,04±0,001 ^a	4,32±0,004 ^c	0,24±0,001 ^b	0,25±0,001 ^b	0,55±0,005 ^a
60	29,07±0,001 ^b	28,85±0,001 ^c	32,41±0,006 ^a	15,03±0,008 ^b	18,42±0,005 ^a	5,64±0,002 ^c	0,15±0,002 ^c	0,26±0,001 ^b	0,77±0,001 ^a
75	29,67±0,001 ^b	28,69±0,004 ^c	32,81±0,007 ^a	16,11±0,006 ^b	20,82±0,006 ^a	8,52±0,002 ^c	0,21±0,002 ^c	0,25±0,002 ^b	0,85±0,004 ^a
90	29,67±0,001 ^b	28,38±0,580 ^c	33,49±0,003 ^a	21,31±0,119 ^b	23,19±0,001 ^a	12,50±0,004 ^c	0,34±0,002 ^c	0,49±0,002 ^b	0,91±0,002 ^a
105	32,61±0,001 ^b	31,90±0,005 ^c	34,02±0,010 ^a	22,79±0,002 ^b	27,22±0,002 ^a	19,68±0,004 ^c	0,51±0,001 ^c	0,55±0,003 ^b	1,01±0,007 ^a
120	32,19±0,001 ^b	31,82±0,003 ^c	34,05±0,002 ^a	27,76±0,005 ^b	29,59±0,004 ^a	20,72±0,005 ^c	0,42±0,001 ^c	0,44±0,003 ^b	1,01±0,001 ^a
140	31,16±0,001 ^c	31,23±0,002 ^b	34,03±0,010 ^a	29,81±0,003 ^b	33,47±0,004 ^a	25,11±0,003 ^c	0,41±0,002 ^c	0,46±0,002 ^b	0,99±0,024 ^a
170	30,77±0,005 ^c	31,41±0,010 ^b	34,71±0,016 ^a	31,74±0,002 ^b	39,31±0,047 ^a	28,03±0,056 ^c	0,46±0,001 ^c	0,51±0,004 ^b	1,01±0,005 ^a
200	31,24±0,002 ^c	31,77±0,001 ^b	34,55±0,315 ^a	38,49±0,018 ^b	41,65±0,006 ^a	32,19±0,018 ^c	0,54±0,003 ^c	0,63±0,006 ^b	0,98±0,029 ^a
230	32,48±0,004 ^b	31,94±0,003 ^c	34,72±0,010 ^a	40,69±0,009 ^c	47,97±0,015 ^a	43,51±0,000 ^b	0,41±0,001 ^c	0,69±0,001 ^a	0,98±0,027 ^a

*Valores correspondentes à média de três repetições ± desvio padrão, expressos em %; médias com letras distintas na mesma linha para cada parâmetro analisado demonstram diferenças estatisticamente significativas entre as frações pelo teste de Tukey (p<0,05). **IA**, índice de acidez (mg_{NaOH}/g); **IP**, índice de peróxido (meq/kg); **U**, umidade (%).

A armazenagem da lecitina por 360 dias em recipiente lacrado foi avaliada para validar sua estabilidade em salas de armazenagem que podem variar sua temperatura de 5,0 a 33,0°C. Foi possível observar que após 360 dias de armazenamento em recipiente lacrado a lecitina apresentou IA (33,5 mg_{NaOH/g}), IP (0,48 meq/kg) e U (0,45%) superiores ao dia 0 (zero) (Tabela 7). Contudo, ainda estes valores estavam dentro dos limites especificados pelos órgãos regulamentadores para IA (≤ 36 mg_{NaOH/g}), IP (≤ 10 meq/kg), e U ($\leq 1\%$), da lecitina (FAO, 2019; FCC, 2012; PHARMACISTS' PHARMACOPEIA, 2009), garantindo assim sua estabilidade após 1 ano de armazenamento.

Tabela 7. Propriedades físico-químicas da lecitina após 360 dias de armazenamento

	Tempo de armazenamento (dias)	
	0	360
IA	31,18±0,004 ^b	33,51±0,037 ^a
IP	0,28±0,001 ^b	0,48±0,005 ^a
U	0,10±0,001 ^b	0,45±0,001 ^a

*Valores correspondentes à média de três repetições \pm desvio padrão; Médias com letras distintas na mesma linha demonstram diferenças estatisticamente significativas entre as frações pelo teste de Tukey ($p < 0,05$). **IA**, índice de acidez (mg_{NaOH/g}); **IP**, índice de peróxido (meq/kg); **U**, umidade (%).

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A lecitina obtida do farelo de arroz demonstrou ser uma interessante alternativa para seu uso como aditivo em processos industriais. Com relação aos parâmetros de qualidade, a lecitina natural e a branqueada tiveram maiores impactos no índice de acidez, sendo este o maior responsável pela reprovação de lotes ($IA > 36 \text{ mg}_{\text{NaOH}}/\text{g}$). Contudo, os lotes 1, 2, 3, 4 e 6 para a lecitina natural e os lotes 1 e 2 para lecitina branqueada estiveram dentro dos parâmetros estabelecidos pela legislação para sua comercialização. Além disso, o branqueamento da lecitina resultou no aumento do IA, IH, IAC e IP, redução na umidade, coloração amarelada, redução de conteúdo de tocoferóis, tocotrienóis e fosfolípidios, e aumento no teor γ -oryzanol, sendo os ácidos graxos pouco afetados. Foi possível observar um aumento nos parâmetros físico-químicos (IA, IP e U) a partir do 105º dia de armazenamento em todas as condições analisadas. No entanto, foi possível garantir a estabilidade da lecitina por 45 dias em exposição ao sol e a sombra, por 90 dias em condições controladas de temperatura e umidade e por 360 dias em recipiente lacrado. Dentre as condições de armazenamento externo, as amostras expostas ao sol apresentaram maiores IP e IA quando comparada as amostras expostas a sombra. Assim quando se comparou o acondicionamento interno com o externo, observou-se que amostras armazenadas em condições internas controladas de temperatura e umidade apresentaram menores IP e maiores teores de U e IA quando comparadas ao armazenamento externo.

Estes resultados nos mostraram a possibilidade do uso da lecitina obtida a partir do arroz em processos industriais. Contudo, cabe ressaltar que estudos futuros são necessários como a análise da matéria-prima recebida para a produção do óleo de arroz para compreender tais diferenças observadas nos lotes. Além disso, estudos baseados na correção ou ajustes dos parâmetros físico-químicos pode nos sugerir uma boa alternativa para evitar perdas do produto quando estiver fora da especificação, garantindo assim seu uso em escala industrial.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 15 ° ANIVERSARIO ACEITES & GRASAS, L. **S t a f f A & G**. 2005. ed. Argentina: 2005, 2005.
- ABDULLAH, A. BIN; ITO, S.; ADHANA, K. Estimate of Rice Consumption in Asian Countries and the World Towards 2050. v. 1960, p. 28–43, 2004.
- ADHIKARI, S.; ADHIKARI, J. Indian Ricebran Lecithin. **Journal of American Oil Chemical Society**, v. 63, n. 10, p. 1367–1369, 1986.
- ALHAJJ, M. J. et al. Cosmetic , Food , and Pharmaceutical Sectors. 2020.
- ANDERSON, D. A Primer on Oils Processing Technology. **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**, p. 10–17, 1996.
- CH, C. F. R. **Food and Drug Administration , HHS PART 184 — DIRECT FOOD SUB- STANCES AFFIRMED AS GEN- ERALLY RECOGNIZED AS SAFE Subpart A — General Provisions Subpart B — Listing of Specific Substances Affirmed as GRAS**. 2012
- CHRYSAN, M. M. Margarines and Spreads. **Production**, p. 33–82, 2001.
- COHN, J. S. et al. Dietary phospholipids , hepatic lipid metabolism and cardiovascular disease. 2008.
- DORS, G. C.; PINTO, R. H.; BADIALE-FURLONG, E. Influência das condições de parboilização na composição química do arroz Influence of the conditions of the parboiling process in the chemical composition of rice. v. 2008, n. 002845, p. 219–224, 2009.
- DUNFORD, N. T. Germ Oils from Different Sources. **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**, p. 195–231, 2005.
- ERICKSON, D. R. **Degumming and Lecithin Processing and Utilization**. [s.l.] AOCS Press, 1995.
- F A O. Situação Alimentar Mundial para baixo , mas oferta geral em 2021 / 22 segue Tabelas de Resumo. 2021.
- GARBA, U. et al. Extracting lecithin from water degumming by-products of rice bran oil and its physicochemical, antioxidant and emulsifying properties. **Food Bioscience**, v. 38, n. August, p. 100745, 2020.
- GHOSH, M. Review on Recent Trends in Rice Bran Oil Processing. p. 315–324, 2007.
- GUNDERMANN, K. et al. Activity of essential phospholipids (EPL) from soybean in liver diseases. p. 643–659, 2011.

- GUNSTONE, F. D. Vegetable Oils. **Bailey's industrial oil and fat products**, v. 1, p. 213–267, 2005.
- GUNSTONE, F. D. **Vegetable Oils in**. p.213-267,2011.
- HAMMOND, E. G. et al. Soybean Oil. **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**, n. 1, 2005.
- HARTMANN, P. et al. Anti-inflammatory effects of phosphatidylcholine in neutrophil leukocyte-dependent acute arthritis in rats. v. 622, p. 58–64, 2009.
- HERNANDEZ, E. Cosmetic Use of Lipids. **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**, p. 391–411, 2005.
- INDIRA, T. N. et al. Water degumming of rice bran oil: A response surface approach. **Journal of Food Engineering**, v. 43, n. 2, p. 83–90, 2000.
- ISSN, O. Ciência Rural Arroz : composição e características nutricionais Rice : composition and nutritional characteristics. 2017.
- JALA, R. C. R.; PRASAD, R. B. N. **Rice Bran Lecithin: Compositional, Nutritional, and Functional Characteristics**. [s.l.] AOCS Press, 2015.
- JANTSCHEFF, P. et al. Lysophosphatidylcholine Pretreatment Reduces VLA-4 and P-Selectin – Mediated B16 . F10 Melanoma Cell Adhesion In vitro and Inhibits Metastasis-Like Lung Invasion In vivo. v. 10, n. January, p. 186–198, 2011.
- KAMAL-ELDIN, A. Minor Components of Fats and Oils. In: **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. [s.l: s.n.]. p. 319–359.
- KAMAL-ELDIN, A.; APPELQVIST, L.-Å. The chemistry and antioxidant properties of tocopherols and tocotrienols. **Lipids**, v. 31, n. 7, p. 671–701, 1996.
- KEMPER, T. G. Oil Extraction. **John Wiley & Sons, Inc.**, p. 57–98, 2005.
- LEHRI, D. et al. Composition, production, physicochemical properties and applications of lecithin obtained from rice (*Oryza sativa* L.) - A review. **Plant Science Today**, v. 6, p. 613–622, 2019.
- LERMA-GARCÍA, M. J. et al. Composition, industrial processing and applications of rice bran γ -oryzanol. **Food Chemistry**, v. 115, n. 2, p. 389–404, 2009.
- LIU, D.; MA, F. Soybean Phospholipids. **Recent trends for enhancing the diversity and quality of soybean products**, p. 483–500, 2011.
- LIU, L. et al. Phospholipids in rice: Significance in grain quality and health benefits: A review. **Food Chemistry**, v. 139, n. 1–4, p. 1133–1145, 2013.

LIU, L. et al. Phospholipids in rice: Significance in grain quality and health benefits: A review. **Food Chemistry**, v. 139, n. 1–4, p. 1133–1145, 2013.

MEALS, O. Extrusion Processing of Oilseed Meals for Food and Feed Production. **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**, p. 533–572, 2005.

NAGATA, T.; YAGUCHI, T.; NISHIZAKI, T. DL- and PO-phosphatidylcholines as a promising learning and memory enhancer. p. 1–5, 2011.

ORTHOEFER, F. T. Rice Bran Oil. **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**, n. 7, p. 465–489, 2005.

OLIVEIRA, M. Arroz um alimento de verdade: Fonte de nutrientes, aliado da saúde. 1. ed. Porto Alegre: Gráfica e Editora Gaúcha LTDA, 2021. v. 1. 92p .

OLIVEIRA, M.; AMATO, G. W. (Org.) . Arroz : tecnologia, processos e usos. 1. ed. São Paulo: Blucher, 2021. v. 1. 218p .

PANG, Z., CHONG, J., ZHOU, G., MORAIS D., CHANG, L., BARRETTE, M., GAUTHIER, C., JACQUES, PE., LI, S., AND XIA, J. (2021) MetaboAnalyst 5.0: narrowing the gap between raw spectra and functional insights *Nucl. Acids Res.* (doi: 10.1093/nar/gkab382)

PATRAS, A.; OOMAH, B. D.; GALLAGHER, E. By-Product Utilization. **Pulse Foods**, n. 5, p. 325–362, 2011.

PROCTOR, A.; BROOKS, D. D. Adsorptive Separation of Oils. In: **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**. p. 267–284, 2005.

SAKAKIMA, Y. et al. Prevention of hepatocarcinogenesis with phosphatidylcholine and menaquinone-4 : In vitro and in vivo experiments q. v. 47, p. 83–92, 2007.

SENGAR, G. et al. Degumming of rice bran oil. **Reviews in Chemical Engineering**, v. 30, n. 2, p. 183–198, 2014.

SHAKHASHIRI. **Fats & oils**. 2008.

STAUFFER, C. E. Emulsifiers for the Food Industry. **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**, p. 229–267, 2005.

SZUHAJ, B. F. Bernard F. Szuhaj. In: **Baileys Ind Oil Fat Prod 6th Ed.** p. 361–456, 2005.

SZUHAJ, B. F.; YEO, J.; SHAHIDI, F. **Lecithins**, 199-215, 2020.

VAN HOOGEVEST, P.; PRUSSEIT, B.; WAJDA, R. Phospholipids: Natural functional ingredients and actives for cosmetic products. **International News on Fats, Oils and Related Materials**, v. 25, n. 3, p. 182–188, 2014.

VITALE, J. Effects of oral soy phosphatidylcholine on phagocytosis , arachidonate concentrations , and killing by human polymorphonuclear. p. 599–603, 1992.

WALTER, M.; MARCHEZAN, E.; AVILA, L. A. DE. Arroz: composição e características nutricionais. p. 1184–1192, 2008.

WANG, S.; SHAHIDI, F.; HO, C. Citrus Oils and Essences. **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**, p. 1–17, 2020.

WOJCICKI, J. et al. Clinical Evaluation of Lecithin as a Lipid-lowering Agent. v. 9, n. December 1994, p. 597–599, 1995.

YOSHIDA, H. et al. Lipid components, fatty acid distributions of triacylglycerols and phospholipids in rice brans. **Food Chemistry**, v. 129, n. 2, p. 479–484, 2011.